Année 1968

N° d'ordre 219 D. I.

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jacques BERNARDIN
Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Première Thèse

MÉTHODE SENSIBLE DE DOSAGE DES FONCTIONS CARBOXYLIQUES DES CARBONES ET SON APPLICATION A L'ÉTUDE DE NOIRS DE CARBONE TRAITÉS THERMIQUEMENT

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 17 décembre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. J.-B. DONNET Président
R. WEY, F.-M. LANG } Examinateurs

Année 1968

N° d'ordre 219 D. I.

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jacques BERNARDIN

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Première Thèse

MÉTHODE SENSIBLE DE DOSAGE DES FONCTIONS CARBOXYLIQUES DES CARBONES ET SON APPLICATION A L'ÉTUDE DE NOIRS DE CARBONE TRAITÉS THERMIQUEMENT

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 17 décembre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. J.-B. DONNET Président

R. WEY, F.-M. LANG } Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRSAMM, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON

Maître de Conférences Honoraire : H. WEIL

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J. ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN.....	T.	Mécanique des fluides
J. BYE.....	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Mme M. PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY.....	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE.....	T.	Physique générale
F. STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A. COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF.....	T.	Physique générale
J. FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547012_0020

P. TAGLANG.....T. Physique
J.P.LONCHAMP.....T.T.P. Physique
A. DELUZARCHE.....T.T.P. Chimie
J.B. DONNET.....T.T.P. Chimie Physique
R. ARMBRUSTER.....T.T.P. Physique
A. ROCHE.....T.T.P. Physique du Globe
L. HIRTH .....T. Microbiologie
A. SIGOT .....P.S.C. Zoologie
J. COGNE.....T.T.P. Géologie
A. FUCHS.....T. Mécanique rationnelle
A. GALLMANN.....T.T.P. Physique
P. MIALHE.....T.T.P. Physiologie animale
J.P. EBEL.....T. Chimie biologique
J. PARROD.....T.T.P. Chimie
R. WEY.....T.T.P. Chimie
Mme D. MAGNAC.....T.T.P. Physique
M. DAUNE.....P.S.C. Physique
J.P. ADLOFF.....T.T.P. Chimie nucléaire
D. BERNARD..... T.T.P. Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN.....T.T.P. Mathématiques
E. DANIEL.....T. Physique expérimentale
P. CHEVALLIER.....T. Physique
J. GREMILLARD.....T.T.P. Mécanique des Fluides
P. CARTIER.....T. Mathématiques
G. REEB.....T. Topologie
F. NORGUET.....T. Analyse supérieure
R. CHAUVIN.....T. Psychophysiologie
J. WUCHER.....P.S.C. Physique
Mme M. BRINI.....P.S.C. Chimie
G. PERNY.....P.S.C. Physique
R. BARO.....P.S.C. Physique
H. DURANTON.....P.S.C. Botanique
R.WEISS.....T.T.P. Chimie
P. FEDERLIN.....T.T.P. Chimie
J. LERAY.....P.S.C. Physique
J.P. SCHWING.....P.S.C. Chimie
M. SIESKIND.....P.S.C. Physique
G. MONSONEGO.....T. Physique
P. GABRIEL.....T.T.P. Mathématiques
C. WIPPLER.....T. Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A. MEYER.....T.T.P. Mathématiques
G.WEILL.....P.S.C. Physique
J.M. BLOCH.....T. Chimie
A.CLAUSS.....P.S.C. Chimie
E. FOLLENIUS.....P.S.C. Zoologie
J. LUCAS.....P.S.C. Géologie
G. GLAESER.....T. Mathématiques
J.J. THIEBOLD.....P.S.C. Biologie animale

Professeurs associés :

S.R. DE GROOT..... Physique
R. MARCHESSAULT..... Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER..... Mathématiques
R. MORIARTY..... Chimie organique
J. AUSLANDER..... Physique corpusculaire

Maîtres de conférences :

H. DANAN..... Physique
Mme WINTER Ch. ..... Physique
J.P. EBERHART ..... Minéralogie
Mme D. CAGNIANT..... Chimie
X. FERNIQUE..... Mathématiques
J. STREITH ..... Chimie
J.H. WEIL ..... Chimie biologique
F. GAUTHIER..... Physique propédeutique
G. SUTTER..... Physique électronique
D. FOATA..... Mathématiques
J.L. VERDIER..... Mathématiques
J.M. LEHN..... Chimie
Cl. ROBERT..... Physique
Fr. LACROUTE..... Biologie végétale
M. GOUNOT..... Botanique
J. PRADINES..... Mathématiques
A. GIRARDIE..... Biologie animale
F. BECKER..... Physique mathématique
J. DEHAND..... Chimie minérale
Cl. GODBILLON..... Mathématiques
M. KAROUBI..... Mathématiques
A. MIGNOT..... Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés :

V. AVANISSIAN..... Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR JEAN-BAPTISTE DONNET

EN RESPECTUEUX HOMMAGE

A MA FEMME ET A MES ENFANTS

A MES PARENTS

Le présent travail a été effectué de 1965 à 1968 dans le Laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, sous la direction de Monsieur le Professeur Jean-Baptiste DONNET, et en étroite collaboration avec la Section de Cinétique Chimique Appliquée du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Je suis heureux de pouvoir, à cette occasion, exprimer à mon Maître ma profonde gratitude pour les enseignements qu'il n'a cessé de me donner pendant toute la durée de mes recherches.

Ces recherches ont pu être effectuées grâcé à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique, à qui j'adresse mes remerciements les plus sincères.

Je remercie également très sincèrement Monsieur F.M. LANG, Chef de la Section de Cinétique Chimique Appliquée du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, des précieux conseils qu'il m'a prodigués avec beaucoup de bienveillance.

Que Mademoiselle M. de NOBLET et Monsieur J. LAHAYE trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de mon étude.

Que Monsieur WEY, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, et Monsieur LANG veuillent accepter l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire en examinant mon travail.

INTRODUCTION

La mise au point d'une méthode sensible de dosage des fonctions carboxyliques présentes à la surface des noirs de carbone a constitué la partie la plus importante de nos travaux.

Dans une seconde partie, nous avons utilisé cette méthode pour l'étude de l'évolution d'un noir de carbone au cours de traitements thermiques.

Après avoir décrit sommairement les modes de fabrication des noirs de carbone et leur structure, nous résumerons l'état des connaissances dans les domaine de leur oxydation et de leur analyse fonctionnelle.

A - GENERALITES SUR LES NOIRS DE CARBONE

Les noirs de carbone se présentent sous la forme de particules sensiblement sphériques, dont le diamètre moyen peut varier de 5 à 1000 nanomètres selon le mode de fabrication. Ils contiennent 90 à 99 % de carbone selon les cas, les autres constituants étant principalement l'hydrogène et l'oxygène.

STRUCTURE DES NOIRS DE CARBONE

Dès 1939, les travaux de RILEY aux rayons X (1) montraient que les particules sont constituées par un assemblage de cristallites. Un cristallite est un assemblage de trois ou quatre feuillets parallèles, chaque feuillet étant lui-même constitué par une centaine d'atomes de carbone placés en cycles hexagonaux analogues aux noyaux aromatiques condensés.

La particule comporte ainsi quelques milliers de cristallites liés entre eux par du carbone moins ordonné, et disposés parallèlement à la surface de la particule ainsi que l'ont montré DONNET et BOULAND (2) et BOEHM (3).

Par leurs études aux rayons X et au microscope électronique, HECKMANN et HARLING (4) d'une part, DONNET et SCHULTZ (5) d'autre part ont proposé un modèle plus complet. Une particule de noir "au four" ou de noir "thermique" est un assemblage de cristallités organisés à l'extérieur parallèlement à la surface, désorganisés à l'intérieur de la particule.

FABRICATION INDUSTRIELLE DES NOIRS DE CARBONE

Toutes les méthodes employées consistent à fournir à des hydrocarbures liquides ou gazeux une énergie suffisante pour

provoquer leur dégradation puis leur recombinaison sous forme de fines particules composées essentiellement de carbone.

Les descriptions détaillées des divers procédés industriels ont été publiés par plusieurs auteurs et notamment par SMITH (6), STUDEBAKER (7) et DONNET (8).

a) Procédé "au four"

C'est le procédé le plus utilisé actuellement ; il représente plus de 80 % de la production totale. Il consiste en la combustion incomplète d'un hydrocarbure liquide ou gazeux dans une flamme turbulente. Cette combustion a lieu dans des fours horizontaux revêtus intérieurement de briques réfractaires, et où les arrivées d'air et d'hydrocarbure sont indépendantes.

La turbulence de la flamme est assurée par une disposition tangentielle des arrivées d'air et d'hydrocarbure. Les fours qui sont généralement cyclindriques, ont une largeur de l'ordre de 10 mètres et un diamètre d'environ 2,8 mètre. La température de la flamme peut varier de 1300 à 1450° C selon les cas.

b) Procédé "au tunnel"

Ce procédé représente un peu moins de 10 % de la production totale. Du gaz naturel, constitué principalement de méthane, est brûlé dans des petits brûleurs et la flamme est écrasée sur un tube en acier refroidi intérieurement par un courant d'eau. Le noir de carbone se dépose sur le tube qui, par un mouvement de va-et-vient, est mis en contact avec des racleurs qui recueillent le noir formé.

Une unité de fabrication comprend en général 6 à 12 tubes sur lesquels viennent s'écraser les flammes de plusieurs milliers de brûleurs.

c) Procédé "thermique"

Ce procédé intervient pour la fabrication d'un faible pourcentage du noir consommé, mais les noirs thermiques ont des propriétés particulières qui les rendent indispensables dans certaines applications.

Les noirs thermiques sont obtenus par décomposition thermique pure, en l'absence de combustion partielle. L'appareillage est constitué par deux fours verticaux en briques réfractaires, dont l'un est chauffé jusqu'à 900° - 1400° C par combustion de gaz pendant que l'autre, préalablement chauffé, est alimenté en hydrocarbure qui se décompose dans le four et produit du noir thermique.

EMPLOI DES NOIRS DE CARBONE

Une petite partie de la production (10 %) entre dans la fabrication des encres et des peintures.

Mais le renforcement des élastomères et des polymères absorbe la plus grande partie. Les noirs de carbone n'y jouent pas seulement le rôle de charge, mais confère aux élastomères une augmentation des résistances à la rupture, à l'abrasion et à la fatigue, ainsi qu'une diminution de l'élasticité. Les noirs "au tunnel", qui étaient les plus employés, sont de plus en plus remplacés par les noirs "au four".

certains noirs de carbone sont également utilisés pour le polyéthylène comme inhibiteurs de réactions de dégradation.

I - OXYDATION DES NOIRS DE CARBONE

Initialement, les noirs de carbone étaient oxydés en vue de faciliter leur dispersion dans les solutions aqueuses. Puis on s'est aperçu que l'étude de ces oxydations permettrait de mieux connaître la structure et la réactivité des particules des noirs de carbone. En dehors des travaux de PATAI (9), qui oxyda du carbone par du perchlorate de potassium solide, les études ont été réalisées à l'aide d'oxydants liquides ou gazeux.

DIFFERENTS TYPES D'OXYDANTS UTILISES

a) Oxydants liquides

De très nombreux auteurs ont procédé à l'oxydation de carbones par des réactifs liquides. Ces réactifs sont notamment l'hypochlorite de sodium (10, 11, 12), l'eau oxygénée (13, 14, 15), l'ozone en solution aqueuse (16), le permanganate de potassium, le chlorure, le chlorate et le perchlorate de sodium en solutions aqueuses (17), l'acide nitrique (18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26), le mélange permanganate de potassium-acide chlorhydrique dans l'eau (27), le mélange bichromate d'argent - acide sulfurique (28, 29, 30, 31, 32), le persulfate et le bromate de sodium (33, 34).

b) Oxydants gazeux

Il faut citer l'oxygène atomique (35), l'oxygène moléculaire (36, 37, 38, 39, 40), l'air sec ou humide (41, 42, 43),

44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51), l'air sec ou humide en présence de bioxyde d'azote (52), l'ozone (53, 54, 37, 55, 49, 56), le chlore et le brome (57).

MISE EN EVIDENCE DE FONCTIONS CHIMIQUES A LA SURFACE DES NOIRS DE CARBONE

Au cours de ces oxydations, la teneur en oxygène des noirs de carbone augmente, et il a été prouvé que l'oxygène s'est fixé à la surface des particules (58, 59). L'oxygène est lié aux carbones sous forme de ce qu'on a appelé les complexes de surface. De nombreuses études ont été et sont encore réalisées dans le but de préciser la nature des complexes de surface, et par suite de mieux connaître la surface des noirs de carbone.

Les complexes de surface ont été étudiés à l'aide de techniques physiques et de techniques purement chimiques. SMITH et SCHAEFFER (60) ont montré, qu'en bombardant du carbone sous vide par des électrons, on peut identifier dans le spectre d'émission ainsi obtenu les bandes caractéristiques des groupes -CHO, -OH, -COOH et C = o. DONNET et MARGUIER (61), étudiant la viscosité des suspensions aqueuses de noirs de carbone oxydés, attribuèrent à la dissociation de fonctions carboxyliques créées par l'oxydation la stabilité de ces suspensions. DONNET a montré que ces fonctions carboxyliques pouvaient être transformées en chlorure d'acide (23) et donner des esters méthyliques et éthyliques (17, 23).

STUDEBAKER (62) attribua la fixation du diazométhane par le noir de carbone aux fonctions carboxyliques hydroxyliques et 1-4 quinonique. GARTEN et WEISS (63) firent remarquer que la

courbe d'hydrolyse des esters méthyliques, obtenus par traitement des noirs de carbone par le diazométhane, correspondait des esters d'acides très faibles, et ils conclurent qu'il s'agissait plutôt d'esters obtenus par méthylation d'une lactone couplée avec un phénol, comme c'est le cas pour la fluorescéine. Ils indiquèrent en outre la présence d'une autre fonction acide qui réagit avec les alcalis mais pas avec le diazométhane, et qui leur semblait être due à une lactone normale.

HALLUM et DRUSHEL (64), utilisant la polarographie, présentèrent des résultats qui concluaient à la présence de fonctions 1-4 quinoniques et d'hydroxyles phénoliques. Ils remarquèrent en particulier que la condensation de l'isobutyronitrile sur les quinones fait disparaître la vague polarographique caractéristique de cette fonction. GARTEN et WEISS (65) observèrent le même phénomène en fixant de l'aniline sur un noir de carbone.

GARTEN et EPPINGER (66) ont même pensé que des groupes peroxydes pouvaient être présents à la surface des noirs de carbone oxydés. La présence simultanée de quinones et d'hydroquinones expliquerait le fait que le noir de carbone peut se comporter à la fois comme un oxydant et comme un réducteur.

De ce rappel historique, il ressort que l'action des oxydants sur les noirs de carbone a pour effet :

- soit de former de véritables fonctions [illegible]
- soit de créer des entités dont il est difficile de préciser la structure et la nature des liaisons qui les composent ( ).

Il semblerait actuellement établi que les fonctions suivantes sont présentes à la surface des noirs de carbone

fonctions carboxyliques, hydroxyliques, lactoniques, quinoniques et hydroquinoniques.

DOSAGE CHIMIQUE DES FONCTIONS SUPERFICIELLES DES NOIRS DE CARBONE

Les méthodes chimiques, permettant de doser les fonctions superficielles des noirs de carbone, ont fait l'objet d'une monographie récente due à DONNET (67). Les différents auteurs sont loin d'être d'accord entre eux sur la solidité de ces méthodes, comme l'ont montré DE BRUIN et VAN DER PLAS (68). L'accord semble cependant réalisé en ce qui concerne les fonctions carboxyliques. Pour les autres fonctions, les opinions sont divergentes et nous ne citerons que les techniques les plus couramment utilisées.

a) Dosage des fonctions carboxyliques

- Méthode dite "au bicarbonate" (58).

Elle repose sur la réaction suivante :

$$\text{Noir - COOH} + \text{Na HCO}_3 \longrightarrow \text{Noir - COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

On agite une quantité donnée de carbone au sein d'une solution titrée et de volume connu de bicarbonate. La consommation en bicarbonate permet de calculer la quantité de groupements carboxyliques.

- Méthode dite "à l'acétate de calcium" (61, 17).

Elle repose sur la réaction suivante :

$$2\ \text{Noir - COOH} + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \longrightarrow (\text{Noir-COO})_2\ \text{Ca} + 2\ \text{CH}_3\text{COOH}$$

On agite une quantité donnée de carbone au sein d'une solution d'acétate de calcium. La réaction équilibrée est rendue quantitative en opérant avec un large excès d'acétate, ou en distillant et dosant l'acide acétique libéré.

- Méthode dite "au diazométhane" (62).

Elle repose sur la réaction suivante :

$$Noir - COOH + CH_2N_2 \longrightarrow Noir - COOCH_3 + N_2$$

Le diazométhane est également fixé par les groupes phénoliques et 1-4 quinoniques, mais seuls les esters méthyliques sont hydrolysables par un traitement acide. Les groupements méthoxy sont dosés avant et après hydrolyse acide par la méthode de ZEISEL (69, 70, 71, 72, 73, 74, 75). La diminution du taux de groupements méthoxy permet de calculer la quantité de groupements carboxyliques.

b) Dosage des fonctions hydroxyliques

Outre la méthode au diazométhane (62), la méthode la plus utilisée est celle qui consiste à faire réagir la soude sur le carbone (58)

$$Noir - OH + NaOH \longrightarrow Noir - ONa + H_2O$$

Les groupes carboxyliques sont également salifiés. La différence entre la consommation en soude et la consommation en bicarbonate correspond à la teneur en groupes hydroxyliques.

Par contre, BOEHM (76, 77, 78) estime que la différence entre la consommation en soude et la consommation en bicarbonate correspond à la fois aux groupes hydroxyliques et

aux lactones, le taux de lactones étant donné par la différence entre les consommations en carbonate et en bicarbonate.

c) Dosage des fonctions quinoniques

Les différentes méthodes proposées ne sont pas en accord. Ce sont les méthodes au diazométhane (62), au borohydrure de sodium (62), à l'alumino-hydrure de lithium (79, 58), à l'éthanolate de sodium (76, 77, 78).

TECHNIQUES PHYSIQUES D'ETUDE DES FONCTIONS SUPERFICIELLES DES NOIRS DE CARBONE

La polarographie (64, 65) et la spectrographie (60) ont permis d'augmenter les connaissances dans le domaine.

Mais la technique physique la plus utilisée consiste à réaliser un dégazage exhausif par traitement thermique du noir à étudier. F.M. LANG, dont un grand nombre de travaux ont été effectués sur le graphite, a également employé sa technique de dégazage à l'étude de certains noirs de carbone en collaboration avec DONNET (50, 51).

L'appareillage (80) est schématiquement constitué par plusieurs fours, à la sortie desquels sont connectés des analyseurs à absorption infra-rouge. L'échantillon de carbone peut être oxydé dans une première phase par l'oxygène ou l'air, sec ou humide, à une certaine température. Le dégazage constitue la seconde phase. L'échantillon, sans être sorti de l'appareillage, est soumis à un balayage par un courant d'argon à tempé-

rature ambiante. Puis la température du four est augmentée de la température ambiante à la température θ_1. Lorsque le dégagement gazeux est terminé, on relève la température jusqu'à θ_2, et ainsi de suite. Les quantités de gaz carbonique et d'oxyde de carbone désorbées sont mesurées par les analyseurs à absorption infra-rouge. Les deux dégagements gazeux sont maximaux vers 700° C et, à 900° C, la totalité du gaz carbonique a été éliminée du carbone. Le dégazage peut également être effectué sous vide (80).

De leurs côtés, PURI (59 et RIVIN (58) ont utilisé des appareillages du même type dans des buts voisins.

COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS OBTENUS PAR LES TECHNIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

RIVIN (58) est, à notre connaissance, le seul auteur a avoir montré qu'il existe un bon accord entre la quantité totale d'oxygène contenue dans le gaz carbonique, l'oxyde de carbone et l'eau obtenus par dégazage exhausif, la quantité d'oxygène dosée par analyse élémentaire et enfin celle obtenue par analyse fonctionnelle.

Il faut noter toutefois que l'analyse fonctionnelle effectuée par RIVIN consiste notamment à réduire les fonctions oxygénées à l'aide d'un réducteur puissant, l'hydrure double d'aluminium et de lithium.

Ces résultats, bien qu'intéressants, appellent des travaux complémentaires. En effet, pour mieux connaître l'état superficiel d'un noir de carbone, il est nécessaire de détermi-

ner les fonctions responsables des différents dégagements gazeux obtenus lors du dégazage exhausif, ainsi que le mode de décomposition de ces fonctions.

C'est ainsi que LANG, DONNET et leurs collaborateurs ont montré (51) que, dans le cas du Sphéron 6 oxydé par l'acide nitrique, il existe un accord convenable entre les quantités totales de gaz carbonique recueillies au cours du dégazage exhaustif du carbone et le taux de groupements carboxyliques déterminé par la méthode "à l'acétate". Par contre, ils ont trouvé que la quantité d'oxyde de carbone recueillie est considérablement plus importante que celle qui est susceptible d'être libérée par les seules fonctions carbonyles que l'on a dosées par cycloaddition du diazométhane.

Pour qu'une telle étude puisse être entreprise de façon systématique, il faut que les échantillons de départ, quel que soit le lot d'origine, aient des propriétés reproductibles, et soient d'autre part suffisamment purs. Les impuretés renfermées dans les noirs de carbone industriels, et en particulier les impuretés métalliques, peuvent en effet perturber de façon notable les phénomènes que l'on se propose d'étudier.

L'emploi du Sphéron 6 commercial, purifié à 1800° C dans un courant de chlore, satisfait aux conditions requises. Ce carbone présente l'intérêt supplémentaire d'être intermédiaire entre les noirs industriels et les graphites puisque, parmi les carbones obtenus par traitement thermique du Sphéron 6 dans le but d'étudier les phénomènes de graphitation, il possède encore la structure désorganisée du Sphéron initial, celle-ci évoluant dès 2000° C vers la structure du graphon.

Nos travaux ont porté sur l'étude de la relation entre l'évolution des taux de fonctions carboxyliques au cours de différents traitements et la quantité de gaz carbonique recueillie au cours du dégazage des carbone ainsi traités.

PLAN DU TRAVAIL

Le plan suivi dans la présente étude est le suivant :

AVANT - PROPOS

PREMIERE PARTIE

Mise au point d'une méthode sensible de dosage des fonctions carboxyliques.

Chapitre I

Essai d'amélioration de la sensibilité des méthodes classiques de dosage des fonctions carboxyliques.

A/ Méthodes faisant appel à des réactions de méthylation
1° Méthode dite "au diazométhane"
2° Méthode dite "à l'iodure de méthyle"

B/ Méthode dite "au bicarbonate"

C/ Méthode dite "à l'acétate de calcium".

Chapitre II

Mise au point d'une méthode originale dite "à l'ammoniaque"

A/ Etude bibliographique de l'action de l'ammoniac sur les carbones.

B/ Mode opératoire de la méthode "à l'ammoniaque"

C/ Justification du mode opératoire adopté

D/ Application à des carbones très pauvres en fonctions chimiques.

SECONDE PARTIE

Utilisation de la méthode "à l'ammoniaque" pour l'étude de certains problèmes.

Chapitre III

Relation entre le taux de groupements carboxyliques, la surface BET et la perte en poids d'un carbone due à l'oxydation.

Chapitre IV

Comparaison entre la teneur en fonctions carboxyliques d'un carbone et le volume de gaz carbonique recueilli au cours de son dégazage exhaustif.

A/ Noirs de carbone initiaux et oxydés

B/ Noirs de carbone ayant subi un premier dégazage

a) Exposition à l'air d'un carbone dégazé à 900° C

b) Rôle de l'eau.

CONCLUSION GENERALE

AVANT PROPOS

DEFINITION DES NOIRS DE CARBONE UTILISES

Trois noirs de carbone commerciaux, fabriqués par la Société GODFREY L. CABOT, ont été utilisés dans la présente étude. Ce sont respectivement :

- le Carbolac 1, préparé par le procédé "Tunnel"
- le Sphéron 6, préparé par le procédé "Tunnel"
- le Vulcan 6, préparé par le procédé "au four".

Caractéristiques physiques et composition élémentaire

Les caractéristiques physiques des noirs de carbone sont :

- le diamètre arithmétique moyen D_A des particules sphériques élémentaires déterminé par microscopie électronique
- la surface spécifique S_{ME} calculée à partir de ce diamètre moyen,
- la surface spécifique S_{BET} déterminée par adsorption d'azote selon la méthode de BRUNAUER, EMMET et TELLER.

Les caractéristiques physiques, indiquées par le fabriquant, des noirs de carbone employés ainsi que leur com-

position élémentaire figurent dans le tableau suivant :

Noir	D_A nm	S_{MF} m^2/g	S_{BET} m^2/g	% C	% H	% O	% N
Carbolac 1	10,6	264	950	82,24	2,46	9,68	1,53
Sphéron 6	28,7	113	120	93,60	0,73	3,22	0,52
Vulcan 6	17,5	121	129	94,36	0,58	2,10	

Nous avons également utilisé le Sphéron 6 chauffé à 1800° C dans un courant de chlore. Par commodité, ce carbone sera dans la suite appelé "Sphéron 1800".

Le tableau suivant permet de comparer les teneurs en impuretés, exprimées en parties par million, du Sphéron 6 commercial et du "Sphéron 1800".

	analyse par activation		analyse spectroscopique										
Elément / Noir	Va	Na	Ca	Cu	Fe	Na	Si	Va	Ag Pb As Mn	B	Cd	Mg Ni	Cendres totales
Sphéron 6 commercial	7	0,8	<10	< 5	15	<10	<10	<10	< 1	<1,0	<0,5	< 5	80 à 110
"Sphéron 1800"	2	0,8	<10	5	15	<10	20	<10	< 1	<0,1	<0,5	< 5	25 à 35

Ces valeurs ont été déterminées par la Section de Cinétique Chimique Appliquée du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (51).

Purification des noirs de carbone

Outre les impuretés métalliques précédemment citées, les noirs de carbone présentent à leur surface des quantités notables d'huiles et de graisses.

L'élimination de ces impuretés est nécessaire pour que l'étude des noirs de carbone puisse être entreprise dans de bonnes conditions.

Les impuretés métalliques sont éliminées par un traitement durant 24 heures par l'acide chlorhydrique concentré à reflux (97, 98). Le noir est ensuite lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus l'anion chlorure.

Après un séchage à 130° C, le noir de carbone est soumis pendant 24 heures à une extraction au toluène, qui a pour effet de dissoudre les graisses et les huiles.

Dans la suite, nous appelerons "noir purifié" tout noir ayant subi le traitement par l'acide chlorhydrique et l'extraction au toluène.

PREMIERE PARTIE

MISE AU POINT D'UNE METHODE SENSIBLE DE DOSAGE DES FONCTIONS CARBOXYLIQUES

Dans le premier chapitre, nous verrons que les méthodes habituelles de dosage n'ont pu être rendues applicables à l'étude du "Sphéron 1800".

Dans le second chapitre, nous décrirons une méthode originale de détermination des teneurs en fonctions carboxyliques suffisamment sensible pour effectuer cette étude.

Le noir de carbone "Sphéron 1800" choisi pour réaliser notre travail possède sur les autres noirs de carbone les avantages que nous avons cités dans l'introduction. Mais le traitement par le chlore à 1800° C, auquel il a été soumis, a eu pour effet de diminuer de façon importante sa teneur en fonctions chimiques oxygénées superficielles. Un dégazage exhaustif effectué sur le "Sphéron 1800" libère un volume de gaz carbonique de l'ordre de 10 microlitres par gramme, alors que le Sphéron 6 commercial en libère dans les mêmes conditions un volume de plusieurs milliers de microlitres par gramme.

La faible quantité de gaz carbonique recueillie au cours du dégazage permet de penser que le taux de fonctions oxygénées, et particulièrement de fonctions carboxyliques, est très faible. Si l'on suppose que le gaz carbonique formé pro-

vient essentiellement de la décomposition des fonctions carboxyliques, un calcul simple montre que la teneur en ces groupements doit être de l'ordre du microéquivalent par gramme de "Sphéron 1800".

Les méthodes habituellement utilisées pour le dosage des fonctions carboxyliques des carbones riches en oxygène donnent des résultats dont l'erreur absolue est supérieure à l'ordre de grandeur des quantités que nous nous sommes proposés de mesurer. Il nous est donc apparu nécessaire :

- soit d'améliorer la sensibilité des méthodes connues,
- soit de mettre au point une nouvelle méthode de dosage suffisamment sensible et précise.

CHAPITRE I

ESSAI D'AMELIORATION DE LA SENSIBILITE DES METHODES CLASSIQUES DE DOSAGE DES FONCTIONS CARBOXYLIQUES

A - METHODES FAISANT APPEL A DES REACTIONS DE METHYLATION

1) Méthode dite "au diazométhane"

La méthode au diazométhane (62) consiste à méthyler les fonctions carboxyliques du noir de carbone par le diazométhane en solution dans l'éther selon la réaction suivante :

$$\text{Noir - COOH} + CH_2N_2 \longrightarrow \text{Noir - COOCH}_3 + N_2$$

Les fonctions hydroxyliques et quinoniques réagissent également avec le diazométhane.

Après élimination du diazométhane en excès par extraction à l'éther ou au benzène, le noir de carbone méthylé est soumis à un traitement à reflux par une solution d'acide chlorhydrique diluée. Les éthers méthyliques sont stables à ce traitement, alors que les esters méthyliques sont hydrolysés.

Les groupements méthoxy sont dosés par la méthode de ZEISEL (69, 70, 71, 72, 73, 74, 75) avant et après saponification acide. La diminution du taux de groupements méthoxy correspond à la teneur en fonctions carboxyliques.

La méthode au diazométhane a été rendue plus sensible par l'emploi de diazométhane marqué au carbone 14 (81). Le réactif utilisé est une solution de diazométhane dans le toluène séché sur sodium et bidistillé. Le rapport de dilution

$$\frac{\left[{}^{14}CH_2N_2\right]}{\left[CH_2N_2 \text{ total}\right]}$$

est déterminé en mesurant respectivement la concentration en moles marquées par voie radiochimique à l'aide du spectromètre à scintillation en milieu liquide Tri-Carb modèle 314 EX fabriqué par la Société PACKARD, et la concentration totale par neutralisation à l'aide d'une solution titrée d'acide benzoïque dans le toluène (81).

La technique de méthylation est identique à celle décrite précédemment. Le dosage des groupements méthoxy formés à la surface du carbone est effectué par radiochimie avant et après saponification acide. Ce dosage radiochimique, préconisé par KALBERER et RUTSCHMANN (82) consiste à brûler une quantité de carbone d'environ 50 milligrammes dans une nacelle de platine placée à l'intérieur d'un ballon fermé, et à absorber par un mélange de méthanol et d'éthanolamine le gaz carbonique formé. La radioactivité de la solution absorbante est ensuite mesurée par spectrométrie en milieu liquide. Le résultat trouvé doit être multiplié par l'inverse du rapport de dilution.

L'application de cette méthode à des noirs de carbone commerciaux a donné des résultats reproductibles et en assez bon accord avec ceux obtenus par les techniques de dosage habituellement utilisées au laboratoire. Par contre les

valeurs obtenues dans le cas du "Sphéron 1800" oxydé par l'air humide à 620° C sont peu reproductibles comme le montre le tableau 1.

TABLEAU 1

"Sphéron 1800" oxydé par l'air humide à 620° C perte en poids 10 %	Echant. 1	Echant. 2	Echant. 3	Echant. 4
Teneur en groupements carboxyliques (é/g)	$0,20.10^{-4}$	$0,30.10^{-4}$	$0,39.10^{-4}$	$0,25.10^{-4}$

Le travail que nous nous sommes proposés de réaliser devant porter essentiellement sur des échantillons de "Sphéron 1800" oxydé par l'air, nous avons été contraints à ne pas retenir la méthode au diazométhane marqué.

2) Méthode dite à "l'iodure de méthyle"

Il est raisonnable de penser que les difficultés rencontrées lors de l'emploi du diazométhane marqué au carbone 14 sont dues à une réactivité trop grande de ce composé provenant de son aptitude à former des radicaux méthylènes. Ces radicaux pouvant réagir avec des sites réactionnels autres que les fonctions carboxyliques, hydroxyliques et quinoniques, nous nous sommes proposés d'utiliser un agent de méthylation beaucoup moins énergique que le diazométhane, et

notre choix s'est porté sur l'iodure de méthyle.

MUSKAT (83, 84) a utilisé l'iodure de méthyle pour doser les groupements hydroxyliques des glucides. Son procédé consiste à salifier les fonctions à doser par le potassium en solution dans l'ammoniac liquide et, après élimination de l'ammoniac, à méthyler le sel ainsi formé par l'iodure de méthyle en solution dans un solvant inerte.

Nous avons essayé d'appliquer cette technique à l'étude des noirs de carbone. Le solvant de l'iodure de méthyle devait être inerte, miscible à l'eau en toutes proportions de façon que la concentration en iodure de méthyle puisse être dosée par oxydoréduction à l'aide de réactifs aqueux, et posséder une faible tension de vapeur afin que la concentration de la solution n'évolue pas. Le 1-4 dioxanne a les propriétés requises.

Dans le cas de la méthode radiochimique, nous avons déterminé la concentration de l'iodure de méthyle marqué en solution dans le dioxanne par spectrométrie à scintillation en milieu liquide et la concentration totale par voie chimique selon le mode opératoire suivant que nous avons mis au point :

A une prise de 5 cm^3 de la solution sensiblement décinormale d'iodure de méthyle dans le dioxanne on ajoute 10 cm^3 d'eau de brome et 10 cm^3 d'eau distillée. Après une agitation de 10 minutes, 5 cm^3 d'une solution d'acétate de potassium à 300 g/l sont versés dans la solution, ainsi que quelques gouttes d'acide formique à 90 %. Après destruction de l'excès de brome, on additionne 5 cm^3 d'une solution à 10 %

d'acide sulfurique et une quantité d'iodure de potassium solide d'environ 50 mg. Après une agitation de 5 minutes, on dose l'iode formé à l'aide d'une solution décinormale de thiosulfate de sodium.

Les réactions successives sont celles qui interviennent dans la méthode de ZEISEL.

$$CH_3I + Br_2 + 3\ H_2O \longrightarrow IO_3^- + CH_3Br + 5\ Br^- + 6\ H^+$$

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \longrightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$$

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{--} \longrightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{--}$$

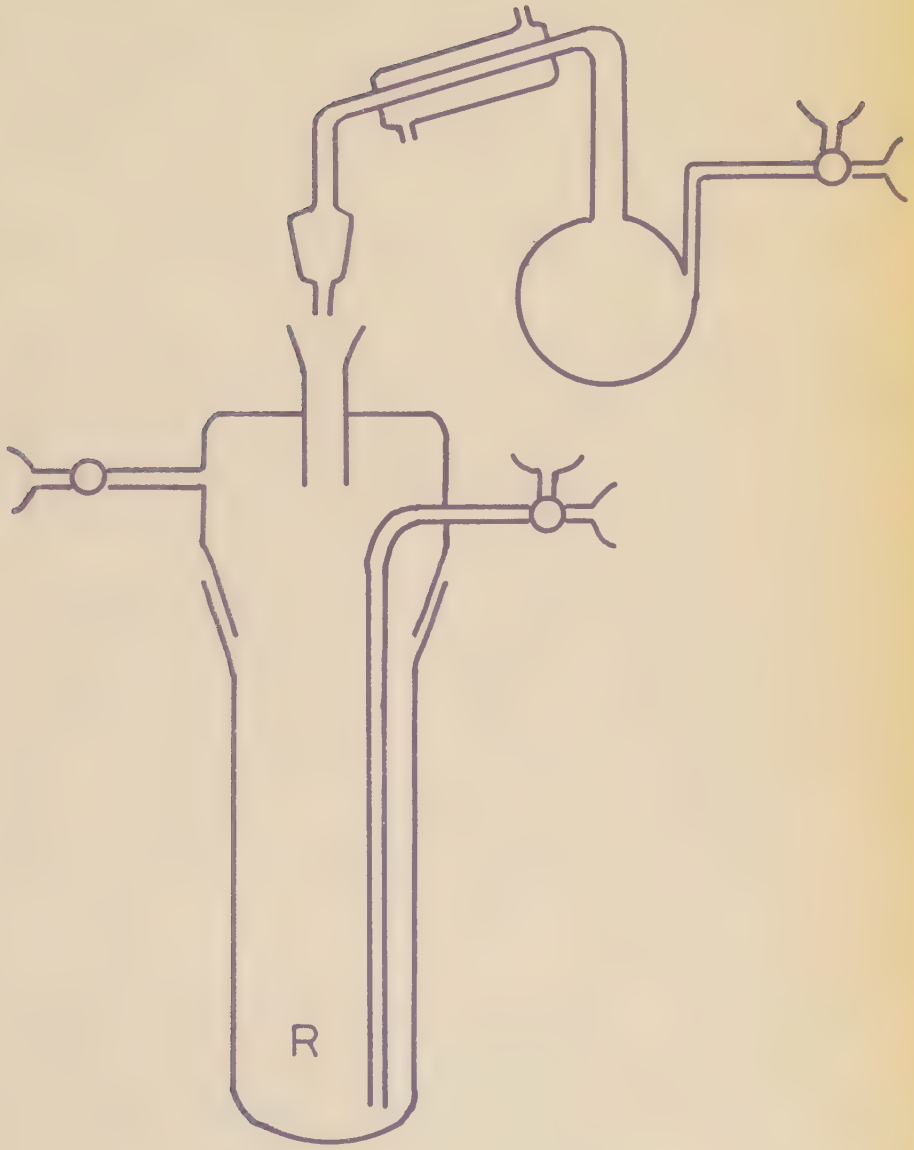
Ce procédé permet de déterminer la concentration d'une solution d'iodure de méthyle dans le dioxanne avec une très bonne reproductibilité.

L'appareil employé pour réaliser la méthylation du noir de carbone dérive de celui décrit par JOHNSON et FERNELIUS (85), il est représenté sur la figure 1.

Le noir de carbone et le potassium solide sont placés dans le tube réactionnel R, dans lequel on condense du gaz ammoniac en plongeant le tube R dans un bain réfrigérant carboglace-méthanol, maintenu à - 50° C. Les fonctions carboxyliques sont alors salifiées par l'amidure de potassium résultant de la réaction entre le potassium et l'ammoniac liquide :

$$\text{Noir} - COOH + KNH_2 \longrightarrow \text{Noir} - COOK + NH_3$$

FIGURE 1



L'agitation est assurée par le barbotage de l'ammoniac gazeux.

Après élimination de l'ammoniac sous une pression de 10^{-3} Torr, la pression atmosphérique est rétablie à l'aide d'azote purifié, et la solution d'iodure de méthyle dans le dioxanne préalablement dégazée est introduite, sous atmosphère d'azote, dans le tube réactionnel R. La méthylation est alors effectuée sous agitation magnétique selon la réaction :

$$\text{Noir - COOK} + CH_3\,I \longrightarrow \text{Noir - COO}CH_3 + KI$$

Le noir de carbone estérifié est filtré après élimination du potassium en excès par addition d'alcool absolu, puis l'excès d'iodure de méthyle présent sur le carbone est extrait à chaud par le dioxanne pendant 48 heures.

La teneur en fonctions carboxyliques du noir de carbone est déterminée par le dosage des groupements méthoxy avant et après saponification acide de l'échantillon méthylé. Cette détermination est faite à l'aide de la méthode de ZEISEL, dans le cas de l'iodure de méthyle non marqué, et selon le procédé radiochimique de KALBERER et RUTSCHMANN (82) dans le cas où de l'iodure de méthyle marqué au carbone 14 a été employé.

Différents essais ont montré que, dans le cas du Carbolac purifié, les meilleurs résultats sont obtenus pour des durées de salification de 8 heures et de méthylation de 20 heures. Ces résultats sont représentés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

	Méthode Chimique	Méthode Radiochimique	Méthode au Bicarbonate
Taux de fonctions carboxyliques (é/g)	$3,7.10^{-4}$	$0,67.10^{-4}$	$6,3.10^{-4}$
	$3,7.10^{-4}$	$0,50.10^{-4}$	$6,3.10^{-4}$

Les résultats obtenus par les procédés chimique et radiochimique sont en désaccord entre eux et aussi avec ceux obtenus par la méthode au bicarbonate de sodium.

B - METHODE DITE "AU BICARBONATE"

Cette méthode (58) est basée sur la réaction suivante :

$$\text{Noir - COOH} + \text{Na HCO}_3 \longrightarrow \text{Noir - COONa} + \text{H}_2\text{O}$$

L'échantillon de noir de carbone est agité au sein d'une solution décinormale de bicarbonate de sodium, et le taux de fonctions carboxyliques est déterminé par la consommation en bicarbonate.

On peut calculer à priori, l'erreur absolue commise sur les résultats obtenus.

Appelons : x le taux de groupements carboxyliques du carbone, exprimé en équivalents par gramme,

Co la concentration initiale de la solution de bicarbonate en moles par litre.

C la concentration de la solution de bicarbonate en moles par litre après réaction.

Le volume de solution utilisée est de 50 cm^3 par gramme de carbone engagé. Le titre des solutions de bicarbonate est déterminé par neutralisation d'une prise de 10 cm^3 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique $\frac{n}{20}$.

Appelons : Vo le volume de la solution d'acide chlorhydrique $\frac{n}{20}$ nécessaire à la neutralisation de 10 cm^3 de bicarbonate avant réaction.

V le volume de la solution d'acide chlorhydrique $\frac{n}{20}$ nécessaire à la neutralisation de 10 cm^3 de bicarbonate après réaction.

La teneur du noir de carbone étudié en fonctions carboxyliques est donc : $x = \frac{1}{20} (Co - C)$

En exprimant les concentrations en moles par litre et les volumes en litres, il vient :

$$10^{-2} \cdot Co = Vo \cdot \frac{1}{20}$$

$$10^{-2} \cdot C = V \cdot \frac{1}{20}$$

D'où nous déduisons : $Co-C = 5 (Vo-V)$

et par suite : $x = \frac{1}{4} (Vo-V)$

L'erreur absolue sur la mesure est : $\Delta x = \frac{1}{4} (\Delta Vo + \Delta V)$

Calculons les erreurs ΔVo et ΔV commises sur les volumes d'acide chlorhydrique. La titration des solutions de bicarbonate par la solution d'acide chlorhydrique est effectué à l'aide d'un appareil constitué d'une microburette à piston, d'une électrode double verre-argent, d'un potentiomètre et d'un enregistreur. Le pH de la solution est enregistré en fonction du volume d'acide chlorhydrique ajouté. Les meilleures conditions d'utilisation sont obtenues lorsque la vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur est de 4,6 centimètres par centimètre cube de solution introduite.

Le point de neutralisation correspond au point d'inflexion de la courbe que nous pouvons localiser à un millimètre près. Les volumes Vo et V d'acide chlorhydrique sont donc connus à $\frac{1}{46}$ centimètre cube près, soit avec une erreur absolue de 20 microlitres.

Par conséquent $\Delta x = 10.10^{-6}$ é COOH/g

Il faut remarquer que l'erreur commise lors de la localisation du point d'inflexion de la courbe enregistrée ne représente pas la totalité de l'erreur sur le résultat. Mais le calcul que nous avons effectué montre à lui seul l'impossibilité d'utiliser la méthode pour la résolution du problème qui nous préoccupe, et c'est pourquoi nous avons essayé de modifier la méthode au bicarbonate afin de la rendre suffisamment sensible.

L'ion sodium étant dosable par des procédés physiques très sensibles et précis, tels que la photométrie de flamme et surtout l'adsorption atomique, il nous a semblé

intéressant de déterminer la quantité de sodium fixée sur le carbone.

Mais avant de recueillir le sodium, par exemple en hydrolysant le carboxylate de sodium à l'aide d'une solution d'acide, il est nécessaire d'éliminer l'excès de bicarbonate de sodium présent sur le noir de carbone après la salification.

Nous avons constaté que, dans le cas du Sphéron 6 commercial purifié, il n'est pas possible d'éliminer cet excès par lavage à l'eau distillée sans hydrolyser fortement le carboxylate de sodium.

DAVIDSON et NEVELL (86) ont montré que les ions potassium ont davantage d'affinité que les ions sodium pour les fonctions carboxyliques de la cellulose. PARISOT et CYROT (87) ont constaté que les conséquences du lavage par l'eau d'une cellulose salifiée dépendent du pH de la solution de lavage. Lorsque le lavage est effectué à un pH supérieur à celui de la solution de salification, la quantité d'ions fixés sur la cellulose est inchangée alors que celle-ci diminue dans le cas contraire.

Les fonctions carboxyliques de la cellulose présentant avec celles du noir de carbone une certaine analogie en ce sens qu'elles sont liées à des chaînes carbonées macromoléculaires, nous avons pensé que les conclusions précédentes pouvaient être valables dans le cas du noir de carbone. Nous

avons donc utilisé le bicarbonate de potassium à la place du bicarbonate de sodium, et effectué les lavages à l'aide d'eau distillée bouillie puis refroidie et conservée sous atmosphère d'azote.

Quatre échantillons d'un demi gramme de Sphéron 6 commercial purifié ont été salifiés par agitation au sein d'une solution décinormale de bicarbonate de potassium, et soumis après filtration à des lavages dont le nombre varie d'un échantillon à l'autre. Ces lavages ont consisté en une agitation pendant 10 minutes dans 100 cm^3 d'eau distillée exempte de gaz carbonique, suivie d'une filtration. L'hydrolyse des carboxylates de potassium a ensuite été effectuée par agitation pendant 24 heures dans 50 cm^3 d'une solution décinormale d'acide chlorhydrique. La quantité d'ions potassium dans les différentes solutions chlorhydriques a été dosée par photométrie de flamme. Les quantités de potassium dans ces conditions demeurant fixées sur le carbone, figurent dans le tableau 3.

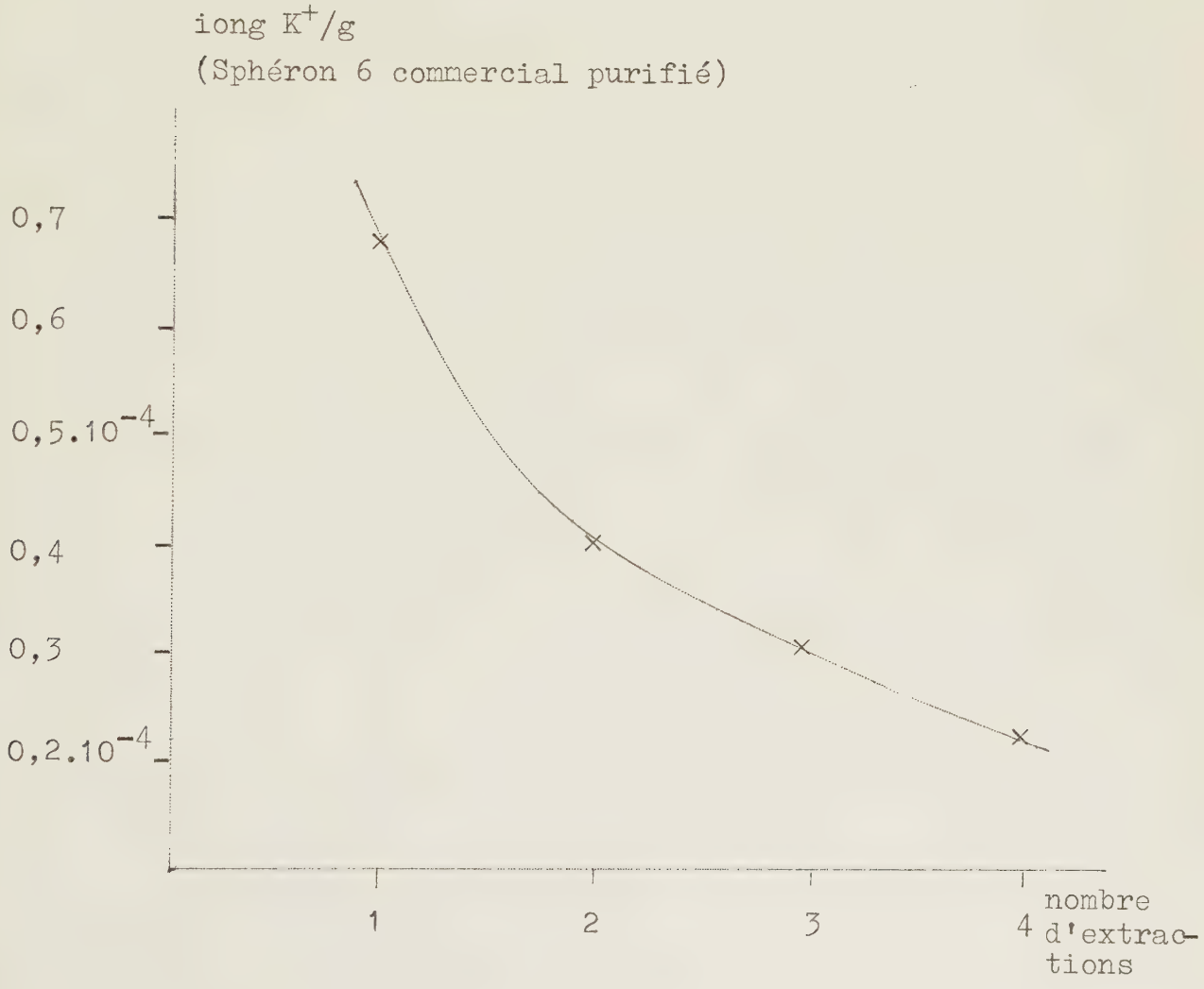
TABLEAU 3

Nombre de lavages par l'eau exempte de gaz carbonique	1	2	3	4
Iong K^+/g (Sphéron 6 commercial purifié)	$0,68.10^{-4}$	$0,39.10^{-4}$	$0,31.10^{-4}$	$0,22.10^{-4}$

La méthode classique au bicarbonate appliquée au même carbone nous a donné le résultat de $0,9.10^{-4}$ équivalent carboxylique par gramme.

La figure 2 correspondant à la manipulation précédente montre que l'élimination par l'eau, même exempte de gaz carbonique, de l'excès de bicarbonate hydrolyse fortement les carboxylates de potassium formés par action du bicarbonate de potassium sur le noir de carbone.

FIGURE 2



Les mêmes inconvénients apparaissent lorsque les lavages sont effectués à l'aide de solutions aqueuses alcalines. Il se produit en effet une réaction d'échange entre les ions potassium et les ions présents dans la solution de lavage.

L'emploi de solvants organiques s'est révélé inéfficace. Le tableau 4 montre que l'excès de potassium présent sur le Sphéron 6 salifié par le bicarbonate de potassium n'est pas éliminé par l'extraction à l'aide d'un solvant organique.

TABLEAU 4

Durée d'extraction	Benzène	Alcool absolu	Alcool 96	Résultat obtenu par la méthode au bicarbonate classique $0,09.10^{-3}$ é COOH/g
3 h	$1,6.10^{-3}$ atgK /g	$1,6.10^{-3}$ atgK /g	$1,4.10^{-3}$ atgK /g	
24 h	$1,6.10^{-3}$ atgK /g	$1,4.10^{-3}$ atgK /g	$1,3.10^{-3}$ atgK /g	

C - METHODE DITE "A L'ACETATE DE CALCIUM"

Comme la méthode précédente, elle repose sur une réaction d'échange (61, 17)

$$2\ \text{Noir-COOH} + Ca\ (CH_3COO)_2 \longrightarrow (\text{Noir-COO})_2Ca + 2\ CH_3COOH$$

L'acide acétique formé est distillé et dosé par une solution centinormale de soude.

La réaction de l'acétate de calcium sur le noir de carbone est réalisée dans un ballon de soxhlet de 500 cm^3. L'azéotrope acide acétique-eau est distillé par chauffage au fur et à mesure de la formation d'acide acétique, et recueilli dans une ampoule dont la contenance est d'environ 50 cm^3. Chaque fois que l'ampoule est pleine, son contenu est versé dans un erlenmeyer,et neutralisé par la soude centinormale à l'aide d'une burette de 5 cm^3 graduée en $\frac{1}{50}$ de cm^3.

Un calcul nous a permis de déterminer l'erreur absolue commise sur les résultats obtenus.

Appelons v1, v2, etc.... les volumes successifs de soude nécessaires à la neutralisation des différentes prises de distillat. Nous avons constaté que, dans le cas du Sphéron 6 commercial purifié utilisé pour ces essais, le volume de soude nécessaire à la neutralisation de la huitième prise est identique à celui utilisé pour la prise précédente. La réaction de salification peut alors être considérée comme terminée.

La quantité de carbone mise en jeu étant de 1 gramme, le taux de groupements carboxyliques est :

$$x = (v1 + v2 + \dots v7 - 7\ v8) \cdot C$$

C étant la concentration de la solution de soude.

L'erreur absolue sur le résultat de la mesure est :

$$\Delta x = C \cdot \Delta (v1 + v2 + \ldots + v7 - 7\ v8)$$

soit $\Delta x = 14\ C\ \Delta v$

Δv étant l'erreur absolue commise sur la détermination de chaque volume de soude.

L'erreur Δv est la somme de deux termes, le premier $\Delta v'$ résultant de la lecture du volume v sur la burette, et le second $\Delta v''$ à l'appréciation du point de neutralisation de l'acide acétique par la soude.

$\Delta v' = 2 \cdot \frac{1}{100}$

$= \frac{1}{50}$ cm^3 puisque nous pouvons apprécier la demi-division sur la graduation de la burette.

$\Delta v'' = \frac{1}{20}$ cm^3 puisque le point de neutralisation est déterminé à une goutte près, c'est-à-dire à $\frac{1}{20}$ de centimètre cube près.

Par conséquent :

$\Delta v = \frac{1}{50} + \frac{1}{20}$

$\Delta v = \frac{7}{100}$ cm^3 soit 7.10^{-5} litre

$\Delta x = 14.\ 10^{-2} \cdot 7.10^{-5}$

$\Delta x = 9{,}8.10^{-6}$ é COOH/g

La teneur en groupements carboxyliques d'un noir de carbone est déterminée par la méthode à l'acétate de calcium avec une erreur absolue de 10.10^{-6} équivalent par gramme.

De la même façon que nous l'avons fait pour la méthode au bicarbonate, nous avons essayé d'augmenter la sensibilité de la méthode à l'acétate de calcium en dosant la quantité de calcium fixée par les groupements carboxyliques du carbone au cours de la réaction de salification.

Les ions calcium ayant davantage d'affinité que les ions potassium pour les fonctions carboxyliques de la cellulose (86), nous pouvions espérer que les carboxylates de calcium ne seraient pas hydrolysés par l'eau exempte de gaz carbonique.

Quatre échantillons d'un demi gramme de Sphéron 6 commercial purifié ont été safifiés par traitement à l'acétate de calcium et soumis, après filtration, à des lavages à l'eau exempte de gaz carbonique, dont le nombre varie d'un échantillon à l'autre. L'hydrolyse des carboxylates de calcium a ensuite été effectuée par agitation pendant 24 heures dans cinquante centimètres cubes d'une solution décinormale d'acide chlorhydrique. La quantité d'ions calcium dans les différentes solutions chlorhydriques a été dosée par photométrie de flamme. Le tableau 5 indique les résultats obtenus.

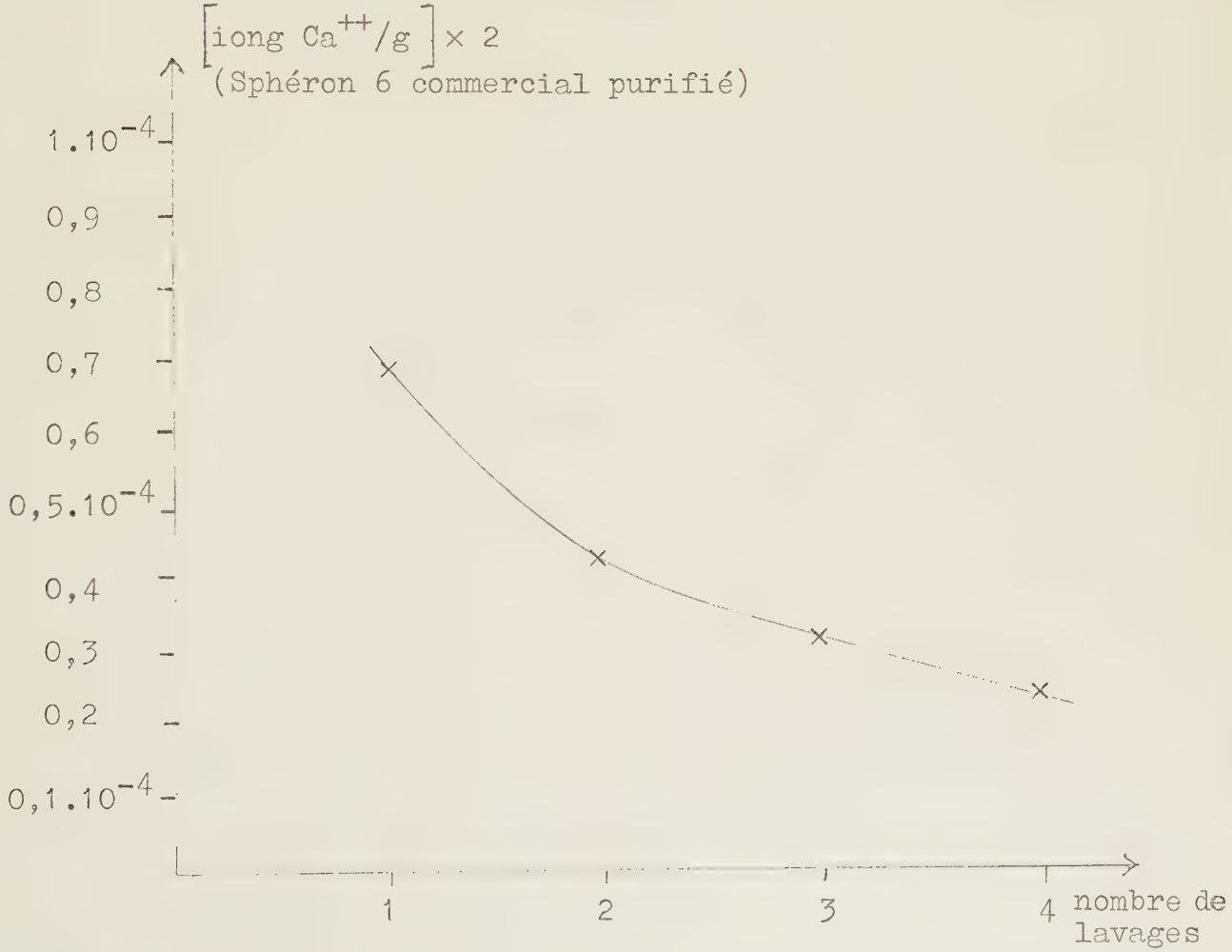
TABLEAU 5

Nombre de lavages par l'eau exempte de gaz carbonique	1	2	3	4
2 x iong Ca^{++}/g (Sphéron commercial purifié)	$0,68.10^{-4}$	$0,39.10^{-4}$	$0,31.10^{-4}$	$0,22.10^{-4}$

La méthode usuelle à l'acétate de calcium appliquée au même carbone nous a donné le résultat de $0,8.10^{-4}$ équivalent carboxylique par gramme.

La figure 3 correspondant à la manipulation précédente montre que l'élimination par l'eau de l'excès d'acétate hydrolyse fortement les carboxylates de calcium formés par action de l'acétate de calcium sur le noir de carbone.

FIGURE 3



Les différents résultats obtenus montrent que les méthodes de dosage habituellement utilisées n'ont pu être améliorés de façon satisfaisante. C'est pourquoi nous avons entrepris la mise au point d'une méthode nouvelle de dosage des fonctions carboxyliques.

CHAPITRE II

MISE AU POINT D'UNE METHODE ORIGINALE DITE "METHODE A L'AMMONIAQUE"

Contrairement aux méthodes "au bicarbonate" et "à l'acétate", où il n'a pas été possible d'éliminer l'excès de réactif dans des conditions acceptables, dans la méthode "à l'ammoniaque" que nous avons mise au point et que nous allons décrire, les ions ammonium en excès peuvent être éliminés sans que les carboxylates d'ammonium formés à la surface du noir de carbone soient hydrolysés.

A - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ACTION DE L'AMMONIAC SUR LES CARBONES

L'action de l'ammoniac gazeux ou en solution aqueuse sur les carbones a fait l'objet de plusieurs études, dont il est difficile de tirer des conclusions.

BENTE et WALTON (88), ainsi qu'EMMET (89), ont remarqué, qu'au cours d'un traitement par de l'ammoniac gazeux

à température élevée, les charbons de bois fixent de l'azote. HOFMANN et OHLERICH (90), puis BOEHM (91) ont fait la même observation dans le cas de charbons de sucre prétraités par un mélange acide sulfurique - acide nitrique ; ils ont constaté que la quantité d'azote fixée augmente avec la température du traitement. Selon STUDEBAKER (92), l'azote fixé sur un noir de carbone à la suite d'un traitement à haute température par le gaz ammoniac n'est pas hydrolysable en milieu acide.

BOEHM (76, 77) a montré que, dans le cas de charbons de sucre "non activés", c'est-à-dire n'ayant pas subi de traitement thermique en présence de vapeur d'eau, il se fixe par action d'ammoniac en solution aqueuse diluée une mole d'ammoniac par groupement carboxylique présent, les groupements carboxyliques étant dosés par la méthode "au bicarbonate". Par contre, lorsque le charbon de sucre est "activé", la quantité d'ammoniac fixée est égale à la moitié du taux de fonctions carboxyliques.

PURI (93) a constaté qu'il se fixe à la surface des charbons de bois, par action d'une solution ammoniacale diluée, environ une mole d'ammoniac par mole de gaz carbonique formée par dégazage exhaustif ; il a montré d'autre part qu'une partie de l'ammoniac fixé par le carbone n'est pas libérée en milieu acide.

B - MODE OPERATOIRE DE LA METHODE "A L'AMMONIAQUE"

a) Salification

Un échantillon d'environ un gramme de noir de carbone est dispersé dans 50 centimètres cubes d'une solution ammoniacale sensiblement décinormale, et filtré après une agitation de 48 heures.

b) Elimination de l'excès d'ammoniaque

Le noir de carbone salifié est placé dans une cartouche de cellulose à l'intérieur d'un extracteur de Soxhlet ; il est lavé par l'éther pendant 24 heures. Les extracteurs utilisés ont une contenance de 100 centimètres cubes, et le chauffage est réglé de façon que les siphons s'amorcent quatre fois par heure. Le débit de l'éther de lavage est alors de 400 centimètres cubes à l'heure.

c) Hydrolyse du sel d'ammonium formé

Après extraction à l'éther, l'échantillon de carbone est agité pendant 24 heures au sein d'une solution décinormale d'acide sulfurique, filtré et séché à 100° C pendant 24 heures, avant d'être pesé. Une seconde et même une troisième hudrolyse sont nécessaires pour recueillir la totalité de l'ammoniac fixé par le carbone.

d) Dosage de l'ion ammonium

L'ion ammonium en solution sulfurique décinormale est dosé par spectrophotométrie selon une adaptation du procédé de RILEY (94). Cette méthode nécessite l'emploi des réactifs suivants :

- Phénate de sodium

12,5 g de phénol fraîchement distillé pour 6 g de soude en pastilles dans un volume complété à 100 cm^3 par de l'eau distillée.

- Sulfate de manganèse

solution 0,00024M fraîchement préparée à partir d'une solution mère 0,008M contenant 0,446 g de sulfate de manganèse dans 250 cm^3 d'eau.

- Hypochlorite de sodium

solution fraîchement préparée à partir d'une solution commerciale et contenant 0,9 g de chlore disponible par 100 cm^3. La teneur en chlore disponible doit être contrôlée périodiquement par iodométrie.

- Sulfate d'ammonium étalon

la solution de stockage contient 0,4716 g de sulfate d'ammonium par litre d'acide sulfurique décinormal. Une dilution convenable doit être effectuée à l'aide d'acide sulfurique avant le dosage.

DOSAGE

On introduit à l'aide d'une pipette 15 centimètres cubes de la solution à étudier dans un ballon jaugé de 25 centimètres cubes, et on ajoute 4 centimètres cubes de la solution de phénate de sodium.

Après agitation, on ajoute successivement 2 centimètres cubes d'hypochlorite de sodium et 1 centimètre cube de sulfate de manganèse. On complète à 25 centimètres cubes avec de l'eau distillée avant d'homogénéiser la solution obtenue.

Le ballon jaugé est placé dans un bain-marie à 70°C pendant 45 minutes, puis refroidi par un courant d'eau. La coloration bleue, qui s'est développée par chauffage, est stable pendant une douzaine d'heures. La densité optique de la solution colorée est mesurée à l'aide du spectrophotomètre de Jean et Constant à la longueur d'onde de 625 nanomètres, la solution étant placée dans une cuve de quartz de 4 centimètres. Un essai à blanc est effectué à partir d'une solution décinormale d'acide sulfurique.

L'expérience a montré que l'on améliore la précision en effectuant chaque fois un nouvel étalonnage à l'aide d'échantillons témoins préparés simultanément avec les prises à étudier.

Des précautions sont à prendre lorsque la solution sulfurique à étudier a été utilisée pour effectuer la première hydrolyse, car elle contient de l'éther, ce qui a pour

effet de perturber le développement de la coloration.

La quantité d'éther contenue dans la solution est celle qui était présente sur le carbone après l'extraction à l'éther. Elle est déterminée avec une bonne approximation par pesée avant et après imprégnation par l'éther d'une quantité de carbone identique à celle mise en jeu dans la réaction de salification. On prépare des solutions étalons d'un volume de 50 centimètres cubes, et on leur ajoute la quantité d'éther déterminée précédemment. Les solutions à doser et les étalons sont placés au bain-marie à 42° C pendant 3 heures dans des flacons identiques que l'on maintient ouverts.

Après ce traitement, les différentes solutions contiennent toutes des quantités d'éther très soivines, et le dosage proprement dit peut être effectué.

C - JUSTIFICATION DU MODE OPERATOIRE ADOPTE

a) Salification

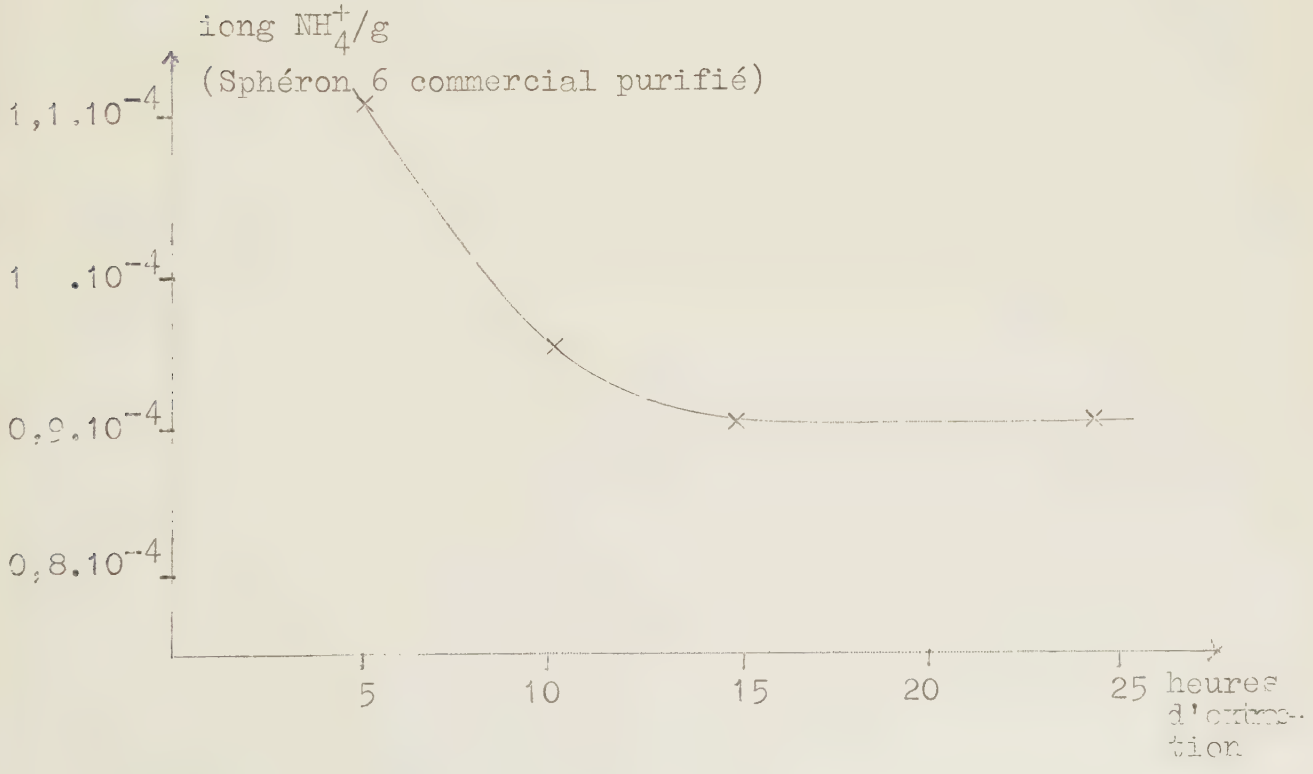
La salification du noir de carbone par une solution aqueuse décinormale d'ammoniac, telle qu'elle a été décrite, est aisément réalisable au laboratoire, et nous a donné de bons résultats.

b) Elimination de l'excès d'ammoniaque

Pour éliminer l'excès de réactif présent sur le carbone après salification, il est nécessaire d'utiliser un solvant de l'ammoniaque qui, d'une part n'hydrolyse pas les sels d'ammonium formés, et d'autre part possède une tension de vapeur suffisamment élevée pour que l'on puisse l'éliminer aussi complètement que possible de l'hydrolysat. L'éther remplit ces conditions.

Nous avons étudié, en fonction de la durée d'extraction à l'éther, la variation de la quantité d'ions ammonium liés au Sphéron 6 commercial purifié.

FIGURE 4



La décroissance rapide de la courbe obtenue, représentée sur la figure 4, montre que l'élimination de l'ammoniaque en excès par extraction à l'éther est efficace. La purification est achevée après 15 heures d'extraction. La partie horizontale de la courbe est la preuve, qu'au cours de cette manipulation, le sel d'ammonium formé en surface du noir de carbone demeure stable. Pour des raisons de commodités, nous avons fixé la durée d'extraction à 24 heures.

c) Hydrolyse du sel d'ammonium

Nous avons constaté, qu'après la première hydrolyse, il est encore possible de recueillir des ions ammonium en effectuant sur le carbone deux nouveaux traitements par une solution décinormale d'acide sulfurique dans les conditions décrites précédemment.

Le tableau 6 montre que les trois hydrolyses permettent de récupérer la totalité de l'ammoniac fixé sur le noir de carbone au cours de la salification.

TABLEAU 6

	Sphéron 6 commercial purifié	Vulcan 6 commercial purifié
Noir initial	1,48 mgN/g 1,38 mgN/g	1,06 mgN/g 0,98 mgN/g 0,98 mgN/g
Noir traité par l'ammoniaque et hydrolysé trois fois	1,52 mgN/g 1,57 mgN/g	0,95 mgN/g 1,09 mgN/g

Le dosage de la teneur en azote des noirs de carbone a été effectué de la manière suivante :

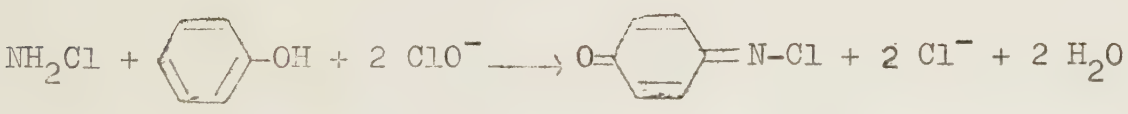
L'échantillon d'environ 100 milligrammes de carbone est minéralisé selon le procédé Kjeldahl. L'ammoniac formé est entraîné à la vapeur, et absorbé par 50 centimètres cubes d'une solution $\frac{n}{5}$ d'acide sulfurique. On complète à 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée et on mesure, à l'aide de la méthode spectrophotométrique décrite précédemment, la quantité d'ions ammonium contenue dans la solution sulfurique décinormale obtenue.

Les résultats sont beaucoup plus précis que ceux obtenus par la méthode de Kjeldahl classique, puisque l'erreur commise au cours du dosage spectrophotométrique est nettement inférieure à celle commise lors du dosage acidimétrique de l'ammoniac tel qu'il est effectué dans la méthode de Kjeldahl.

d) Dosage de l'ion ammonium

La formation du complexe coloré se fait, d'après BOLLETER (95), selon le mécanisme suivant :

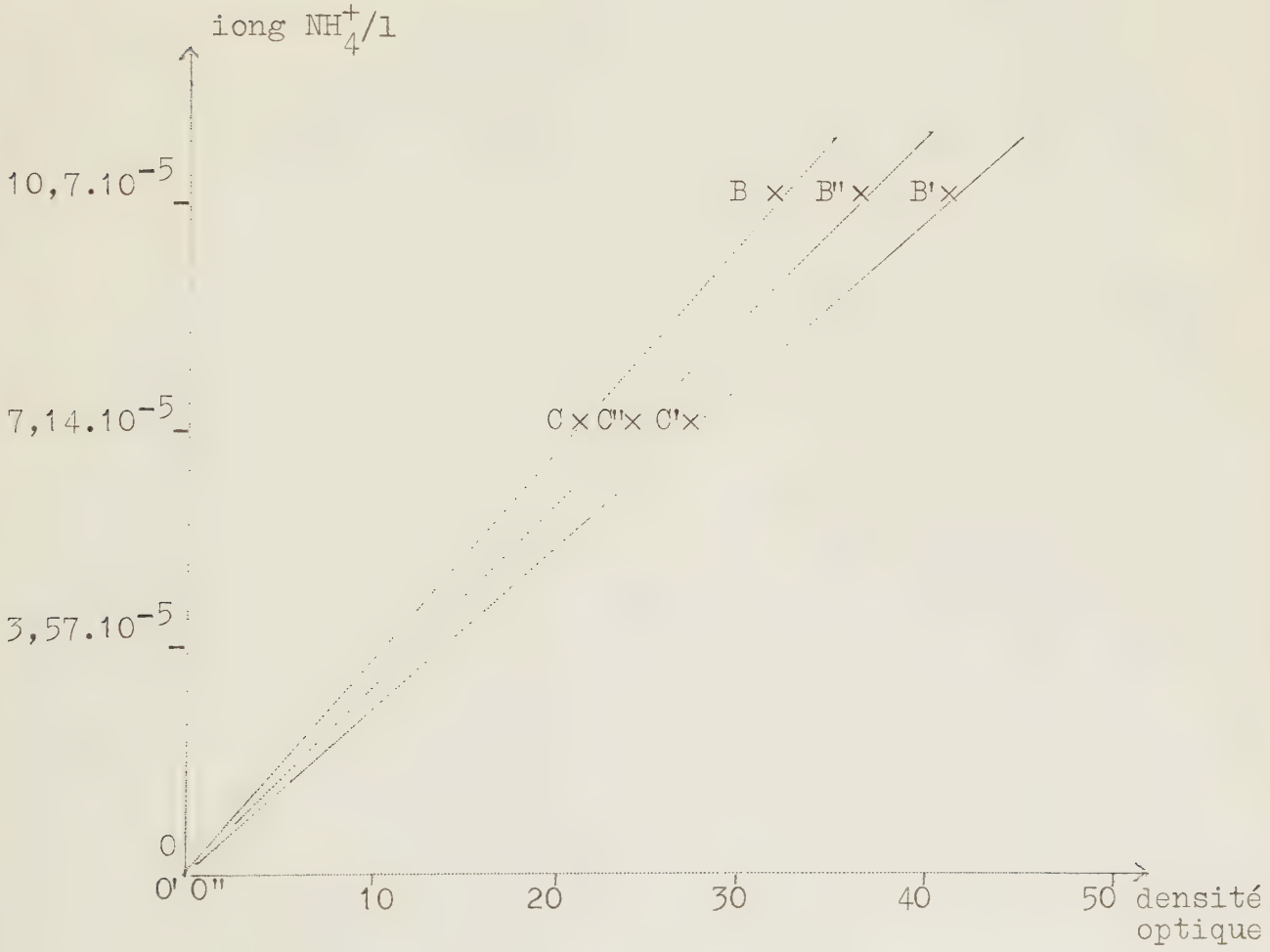
$$NH_3 + ClO^- \longrightarrow NH_2Cl + OH^-$$



L'indophénol s'ionise en milieu alcalin pour donner une coloration bleue.

La figure 5 montre que la présence d'éther dans une solution sulfurique contenant des ions ammonium perturbe le développement de la coloration due à l'indophénol.

FIGURE 5



Les points O, B et C correspondent à des solutions étalons, et les points O', B' et C' à ces solutions auxquelles on a ajouté 0,5 centimètre cube d'éther par prise de 15 centimètres cubes. Pour les points O", B" et C", le volume d'éther ajouté est de 0,2 centimètre cube. La loi de Beer-Lambert est vérifiée lorsque les quantités d'éther contenues par les différentes solutions sont égales, mais il n'en est plus ainsi dans le cas contraire.

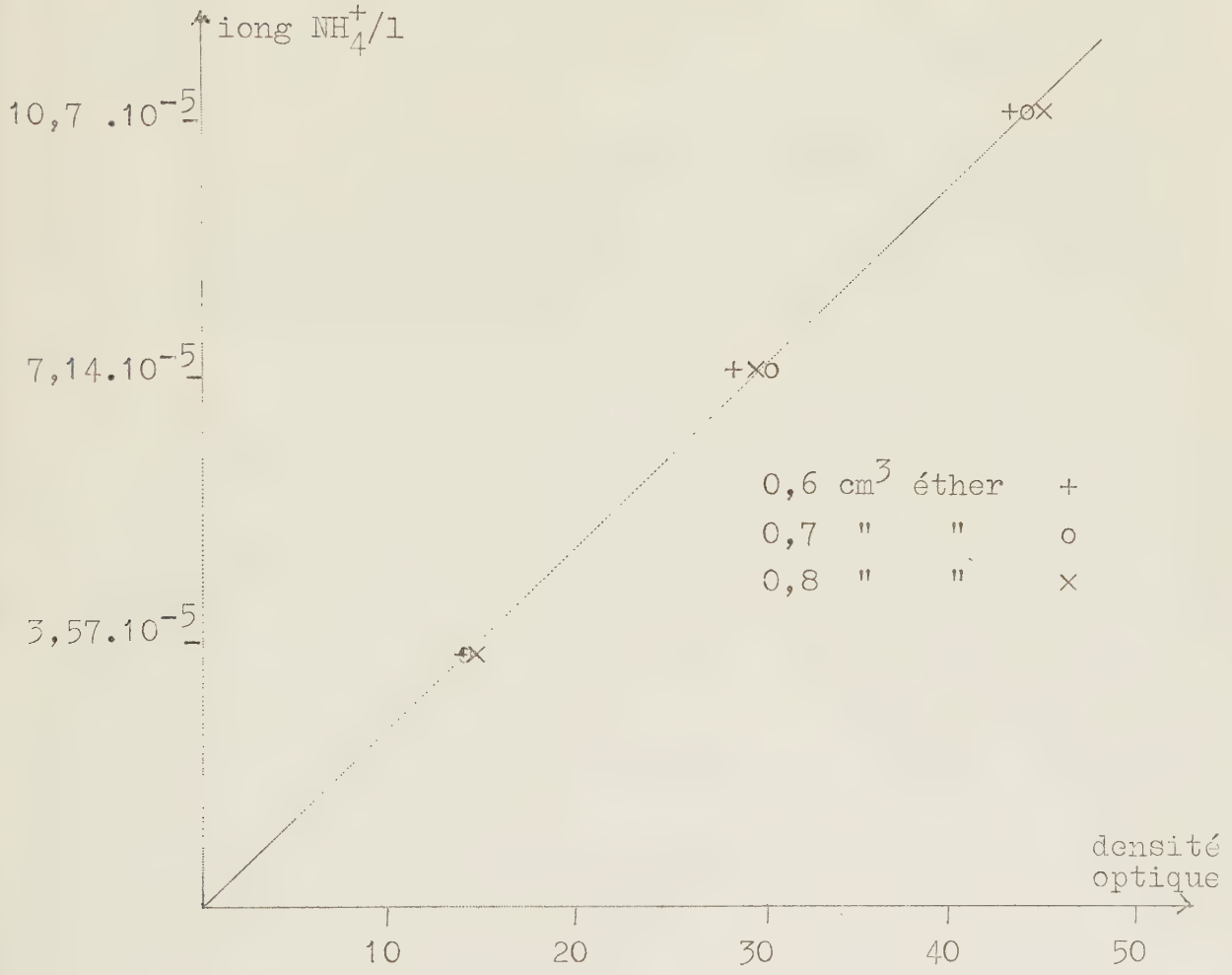
La quantité d'éther retenue par les échantillons après l'extraction étant variable selon les cas et ne pouvant être mesurée exactement, il nous est apparu nécessaire de chercher un procédé qui ramène à une valeur constante les teneurs en éther des différentes solutions.

Parmi les différents moyens étudiés, la manipulation suivante effectuée avec le Sphéron 6 commercial purifié nous a permis de retenir celui décrit dans le mode opératoire :

L'expérience montre que le volume d'éther retenu par un demi gramme de Sphéron 6, quantité nécessaire à la détermination des fonctions carboxyliques, peut varier de 0,6 à 0,8 centimètre cube. Cet ordre de grandeur étant connu, nous avons préparé trois séries identiques de solutions d'ammonium, les concentrations à l'intérieur d'une série variant comme les nombres 0, 1, 2 et 3. Nous avons ajouté aux solutions de chaque série respectivement 0,6 , 0,7 et 0,8 centimètre cube d'éther. Les échantillons ont alors été chauffés à 42° C pendant 3 heures dans des flacons ouverts, et analysés par spectrophotométrie.

La figure 6 montre que dans chaque cas la loi de Beer-Lambert est vérifiée, et que les différents points obtenus sont sensiblement sur une même droite.

FIGURE 6



e) Détermination de la nature des sels d'ammonium formés

Nous avons recherché la nature des sels d'ammonium formés sur les noirs de carbone par action d'une solution aqueuse d'ammoniac, en comparant les résultats obtenus avec ceux donnés par les méthodes utilisées couramment pour le dosage des groupements carboxyliques, et que nous avons décrites dans le chapitre précédent.

A cet effet, nous avons étudié par les méthodes au bicarbonate, à l'acétate de calcium et au diazométhane des échantillons de Sphéron 6 et de Vulcan 6 purifiés. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 7

TABLEAU 7

Méthode utilisée	Sphéron 6 commercial purifié	Vulcan 6 commercial purifié
Bicarbonate	$0,9.10^{-4}$ é COOH/g	$0,2.10^{-4}$ é COOH/g
Acétate	$0,8.10^{-4}$ é COOH/g	$0,5.10^{-4}$ é COOH/g
Diazométhane	$0,5.10^{-4}$ é COOH/g (81)	$0,4.10^{-4}$ é COOH/g
Ammoniaque	$0,90.10^{-4}$ é/g	$0,57.10^{-4}$ é/g

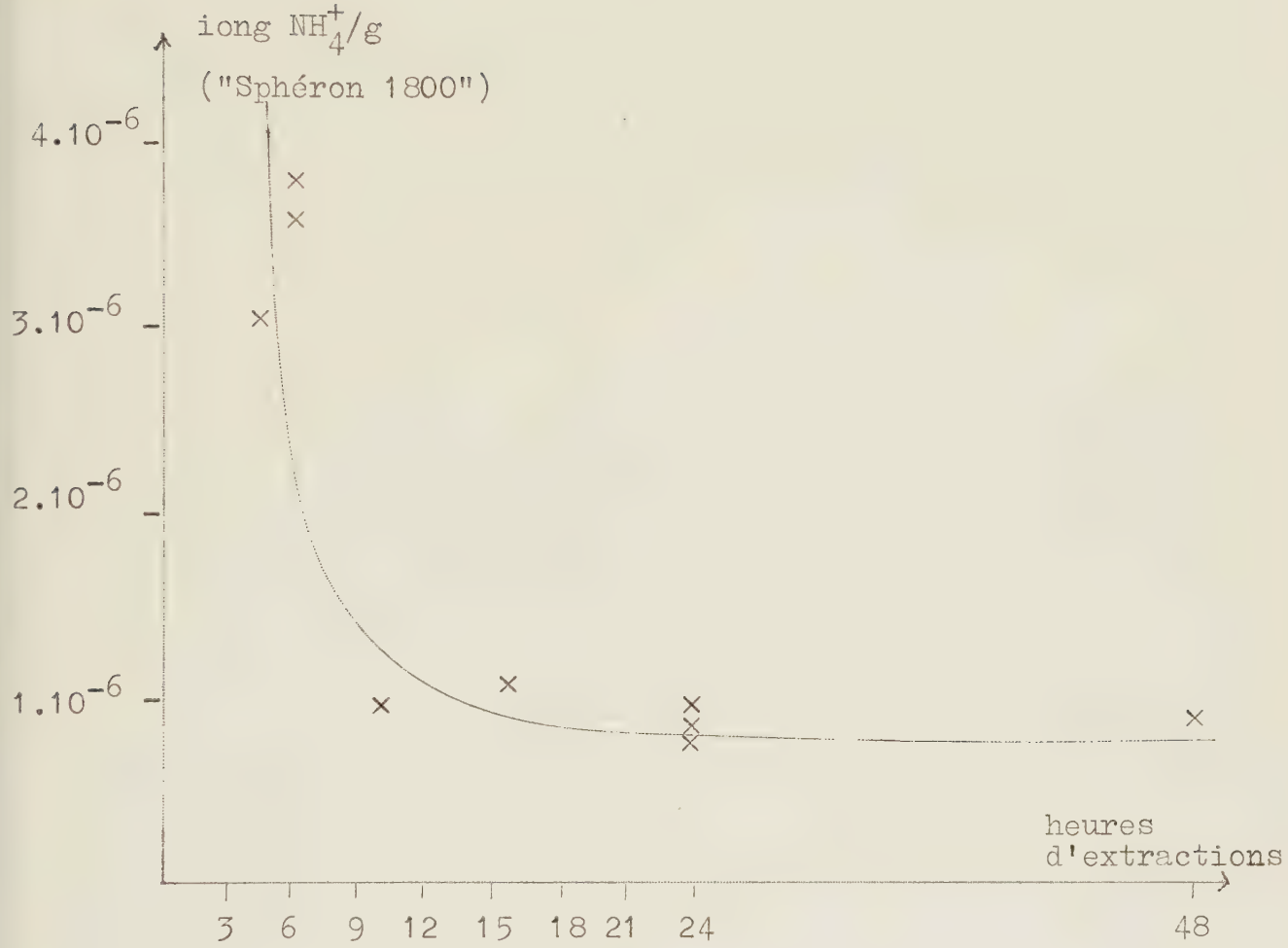
Compte tenu de l'imprécision des méthodes de dosage employées, nous pouvons considérer que l'accord entre les différents résultats est bon et que par conséquent, dans les conditions où nous opérons, seules les fonctions carboxyliques des noirs de carbone réagissent avec l'ammoniaque.

D - APPLICATION DE LA METHODE "A L'AMMONIAQUE" A DES CARBONES TRES PAUVRES EN FONCTIONS CHIMIQUES

Nous avons entrepris l'application de la méthode "à l'ammoniaque" à des noirs de carbone très pauvres en fonctions chimiques superficielles. La figure 7 représente la courbe d'extraction à l'éther obtenue dans le cas du "Sphéron 1800".

La courbe a très sensiblement la même forme que celle obtenue dans le cas du Sphéron 6 commercial purifié (Figure 4).

FIGURE 7



Les résultats indiqués dans le tableau 8 montrent que la méthode "à l'ammoniaque" permet de doser des quantités de groupements carboxyliques voisines du micro-équivalent par gramme de carbone avec une précision supérieure à 13 %.

TABLEAU 8

"Sphéron 1800"	Echant. 1	Echant. 2	Echant. 3	Echant. 4	Moyenne
é COOH/g	$0,86.10^{-6}$	$0,78.10^{-6}$	$0,69.10^{-6}$	$0,85.10^{-6}$	$0,8.10^{-6}$

La sensibilité de la technique utilisée et la précision des résultats obtenus nous permettent de penser que la méthode mise au point s'applique à l'étude des carbones très pauvres en fonctions chimiques superficielles.

Remarquons toutefois qu'aucune autre méthode chimique n'est suffisamment sensible pour que les valeurs obtenues puissent être recoupées.

DEUXIEME PARTIE

UTILISATION DE LA METHODE "A L'AMMONIAQUE" POUR L'ETUDE DE CERTAINS PROBLEMES

La méthode sensible de dosage des fonctions carboxyliques, que nous avons mise au point, nous a permis d'étudier les problèmes relatifs à l'oxydation des carbones, problèmes que nous avons exposés dans l'introduction.

Ce travail a été effectué en collaboration avec la Section de Cinétique Chimique Appliquée du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Les mesures des volumes gazeux recueillis par dégazage exhaustif des différents échantillons étudiés ont été réalisées par M. de NOBLET.

De façon à comparer le volume de gaz carbonique libéré par un échantillon pendant son dégazage avec sa teneur initiale en groupements carboxyliques, nous avons convenu d'exprimer arbitrairement la teneur en groupements carboxyliques d'un échantillon par un volume de gaz carbonique, une mole de gaz carbonique correspondant à un équivalent d'acide.

CHAPITRE III

RELATION ENTRE LE TAUX DE GROUPEMENTS CARBOXYLIQUES, LA SURFACE B.E.T. ET LA PERTE EN POIDS D'UN CARBONE DUE A L'OXYDATION

Nous avons étudié, en fonction de la perte en poids au cours de l'oxydation par l'air humide à 620° C, la variation de la teneur en fonctions carboxyliques dosée par la méthode "à l'ammoniaque" et celle de la surface spécifique d'un noir de carbone.

La mesure de la surface des particules de noir a été effectuée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET et TELLER (99), qui permet une mesure de la surface spécifique des particules par adsorption d'azote à basse température.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 9.

TABLEAU 9

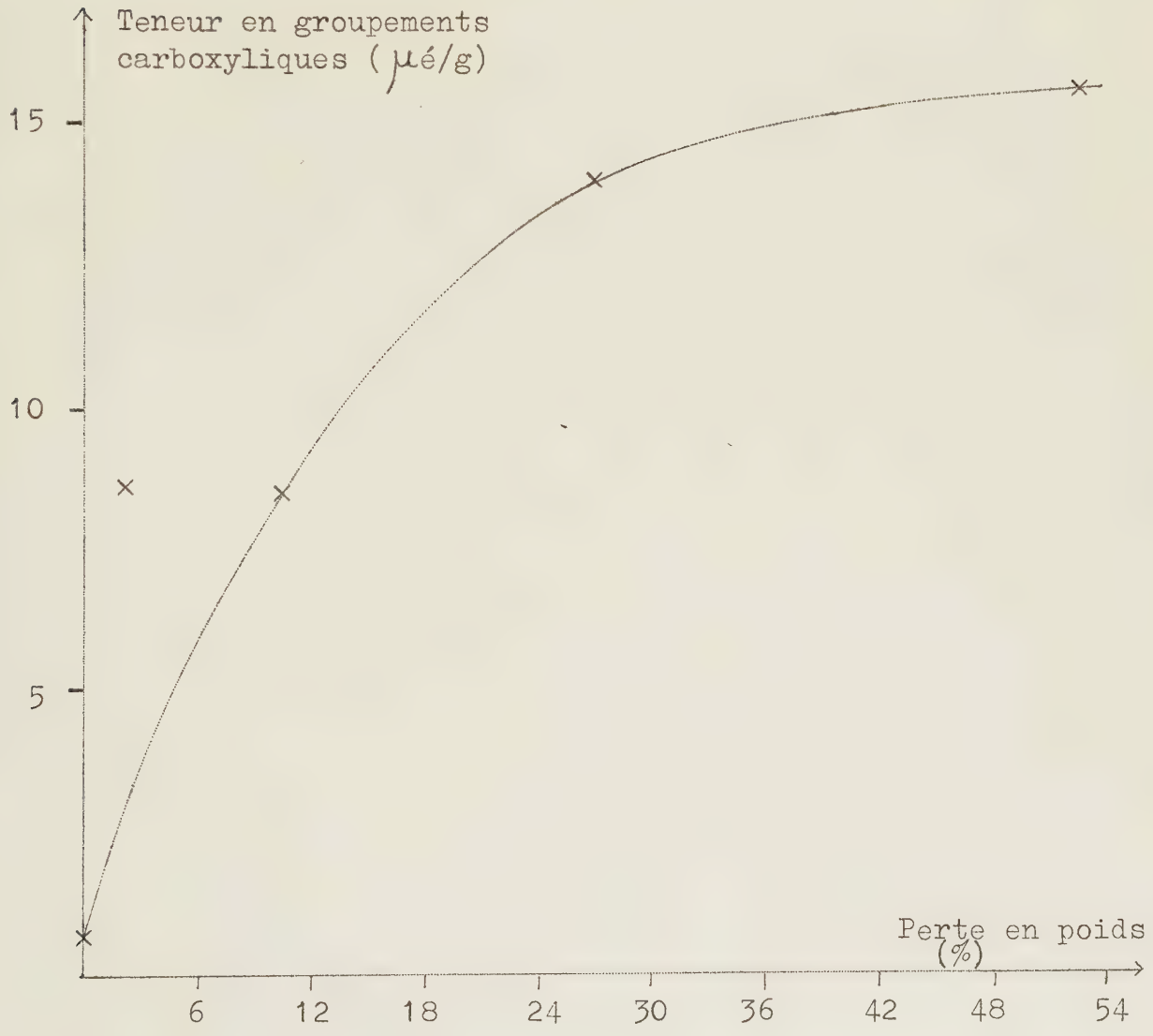
Perte en poids du "Sphéron 1800"	Teneur en groupements carboxyliques (é/g)	Surface BET (m^2/g)	Rapport de la teneur en groupements carboxyliques à la surface BET (10^{-7} × é COOH/m^2)
0	$0,7.10^{-6}$	80	0,09
1,8 %	$8,6.10^{-6}$	190	0,5
10 %	$8,6.10^{-6}$	110	0,8
27 %	14.10^{-6}	140	1
54 %	16.10^{-6}	180	0,9

La surface trouvée pour l'échantillon oxydé jusqu'à une perte en poids de 1,8 % nous semble anormalement élevée. Bien que différentes mesures aient été effectuées sur le même échantillon, il est difficile de préciser si cette anomalie est due à l'échantillon lui-même ou à la mesure de sa surface.

Le taux de recouvrement exprimé par le rapport de la teneur en groupements carboxyliques à la surface B.E.T. de l'échantillon peut être considéré comme constant à partir d'une perte en poids de 10 %.

Nous avons représenté sur la figure 8 la variation de la teneur en groupements carboxyliques en fonction de la perte en poids.

FIGURE 8



La figure 8 montre que le taux de groupements carboxyliques du "Sphéron 1800" augmente rapidement, et semble tendre vers une limite à mesure que l'oxydation progresse. Nous avons remarqué une anomalie pour l'échantillon oxydé jusqu'à une perte en poids de 1,8 %.

Il est intéressant de remarquer que la configuration de surface d'un noir oxydé, en supposant le taux de recouvrement caractéristique d'un état superficiel donné, ne change plus après que la particule ait perdu 10 % de son poids. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par J. LAHAYE (100), lors de son étude de l'oxydation des noirs de carbone par l'acide nitrique.

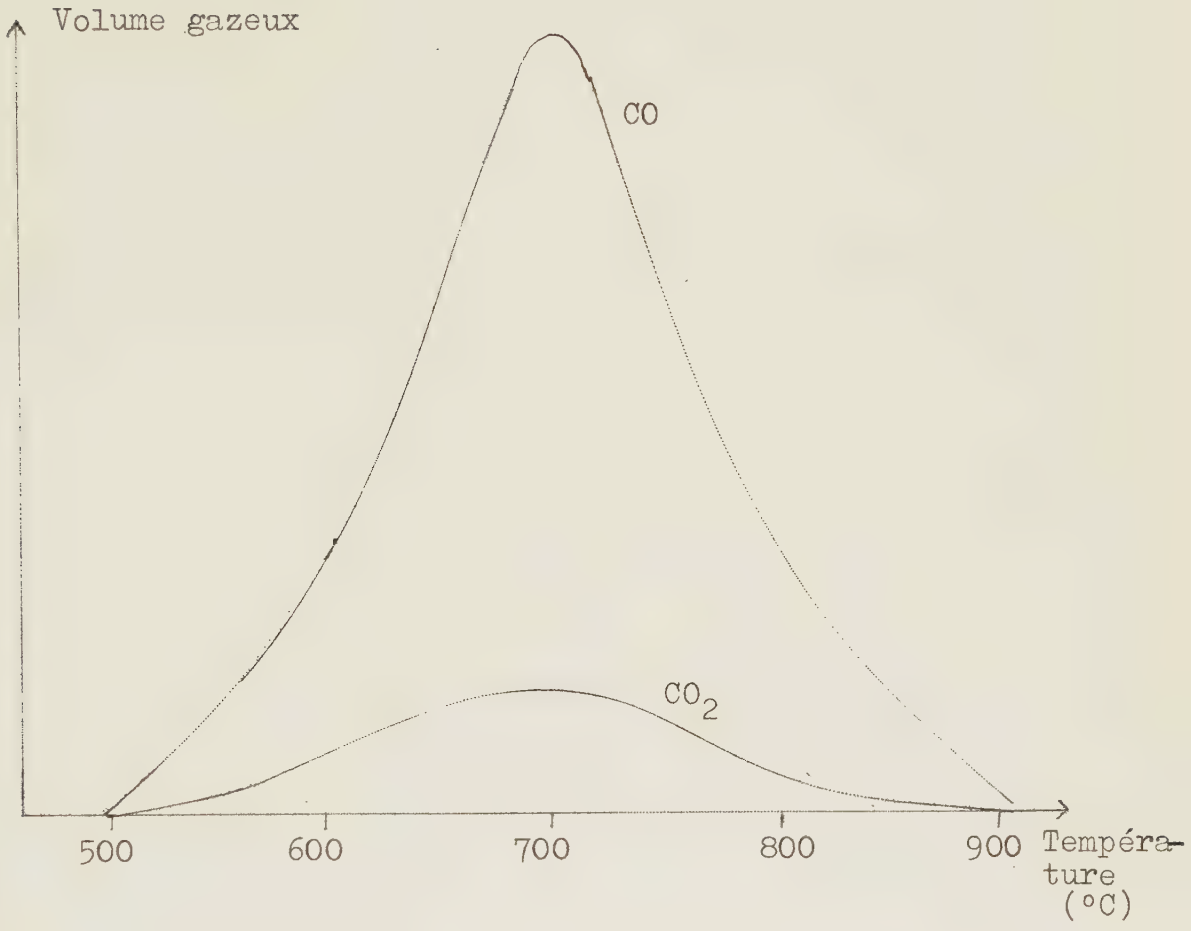
CHAPITRE IV

COMPARAISON ENTRE LA TENEUR EN FONCTIONS CARBOXYLIQUES D'UN CARBONE ET LE VOLUME DE GAZ CARBONIQUE RECUEILLI AU COURS DE SON DEGAZAGE EXHAUSTIF

A - NOIRS DE CARBONE INITIAUX ET OXYDES

F.M. LANG et ses collaborateurs (80) ont montré qu'un dégazage exhaustif sous courant d'argon à pression ordinaire, effectué sur des noirs de carbone initiaux ou oxydés, libère du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone. La figure 9 montre que chacun de ces dégagements gazeux est maximal à une température voisine de 700° C.

FIGURE 9



Les courbes représentées sur la figure 9 sont obtenues de la façon suivante :

L'échantillon de carbone à étudier, contenu dans une nacelle en quartz, est placé dans un tube de quartz. Il est chauffé, à l'aide d'un four, à une température θ_1 jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz en quantité mesurable.

Puis on élève la température jusqu'à des valeurs θ_2, θ_3..... régulièrement espacées, en répétant le même processus pour chaque température. Le dégagement de gaz carbonique est terminé à 800° C. Le gaz vecteur utilisé est de l'argon, et les gaz libérés par le dégazage sont dosés à la sortie par des analyseurs à absorption infra-rouge.

La forme de la courbe obtenue en portant le volume de gaz carbonique dégagé en fonction de la température est sensiblement le même quel que soit le noir de carbone étudié.

Il était intéressant de comparer le volume de gaz carbonique recueilli dans ces conditions avec la teneur initiale des échantillons en fonctions carboxyliques.

F.M. LANG, J.-B. DONNET et leurs collaborateurs (51) ont montré qu'il y a un bon accord entre ces deux quantités dans le cas du Sphéron 6 commercial oxydé par l'acide nitrique. La teneur élevée en fonctions carboxyliques a pu être mesurée par la méthode "à l'acétate de calcium".

Nous avons entrepris une étude comparative, en liaison avec la Section de Cinétique Chimique Appliquée du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, dans le cas du Sphéron 6 commercial oxydé par l'air humide à 620° C. Les fonctions carboxyliques ont été dosées par la méthode "à l'ammoniaque". Les résultats sont donnés dans les tableaux 10 et 11.

TABLEAU 10

Perte en poids de l'échantillon (%)	0	10,4	19,8	26,8	45,8	49,5
Volume de gaz carbonique dégagé jusqu'à 900° C (µl/g)	5.000	5.600	3.200	2.100	3.200	4.200

TABLEAU 11

Perte en poids (%)	0	8	23	55
Teneur en fonctions carboxyliques (é/g)	$0,90.10^{-4}$	$0,93.10^{-4}$	$0,86.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$
Volume de gaz carbonique calculé à partir de la teneur en fonctions carboxyliques (µl/g)	2.000	2.100	1.900	3.800

De la comparaison des résultats indiqués par les deux tableaux précédents, il apparaît que :

1°) Pour un noir de carbone commercial, non oxydé ou ayant subi une oxydation jusqu'à une perte en poids inférieure à 20 %, il n'est pas possible de trouver une relation

entre la quantité de groupements carboxyliques mesurés et le volume de gaz carbonique recueilli au cours du dégazage. L'expérience montre de plus que les résultats sont assez peu reproductibles.

2°) Pour un noir de carbone commercial ayant subi une oxydation jusqu'à une perte en poids supérieure à 20 %, la reproductibilité et la concordance entre la quantité de groupements carboxyliques et le volume de gaz carbonique libéré au dégazage sont remarquables.

On peut expliquer ces résultats surprenants de la manière suivante :

Dans un noir de carbone commercial non purifié, les impuretés métalliques sont concentrées à la surface des particules, et F.M. LANG (80) a montré qu'elles ont un rôle déterminant dans les phénomènes d'oxydation. Les impuretés étant en quantité et dans des états variables d'un échantillon à l'autre, il est logique qu'au début de l'oxydation, on observe une dispersion des résultats et que, lorsque ces impuretés sont transformées en formes inactives par une combustion superficielle de la particule, les résultats deviennent reproductibles.

En prenant un carbone purifié, la reproductibilité et l'accord entre la quantité de groupements carboxyliques et le volume de gaz carbonique recueilli par dégazage doivent apparaître pour le noir initial et pour les noirs faiblement

oxydés. C'est effectivement ce que nous avons observés avec le "Sphéron 1800".

La sensibilité de la méthode "à l'ammoniaque" nous a permis de doser les fonctions carboxyliques du "Sphéron 1800" et de ce même carbone oxydé par l'air humide à 620° C, les dégazages étant effectués par M. de NOBLET au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 12.

TABLEAU 12

	"Sphéron 1800"	"Sphéron 1800" oxydé par l'air humide à 620° C jusqu'à une perte en poids de 10 %.
Teneur en fonctions carboxyliques (é/g)	$0,7.10^{-6}$	$8,6.10^{-6}$
Volume de gaz carbonique calculé à partir de la teneur en fonctions carboxyliques (μl/g)	16	190
Volume de gaz carbonique recueilli au cours du dégazage exhaustif (μl/g)	6	175

Compte tenu de l'imprécision avec laquelle est mesurée un volume de gaz carbonique de l'ordre de 10 microlitres recueilli par dégazage, nous pouvons considérer que les résultats donnés par les deux méthodes sont en accord.

Les groupements carboxyliques d'un noir de carbone initial ou oxydé se décomposent donc au cours du dégazage en donnant quantitativement du gaz carbonique, et réciproquement la totalité du gaz carbonique provient de la décomposition des fonctions carboxyliques.

B - NOIRS DE CARBONE AYANT SUBI UN PREMIER DEGAZAGE

Au cours des travaux que nous avons effectués en liaison avec la section de cinétique chimique appliquée au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, des échantillons de carbone oxydés et dégazés à Saclay étaient étudiés à Mulhouse avec parfois des délais de quelques semaines. Certains résultats ne pouvaient s'expliquer qu'à condition d'admettre l'évolution avec le temps des carbones dégazés.

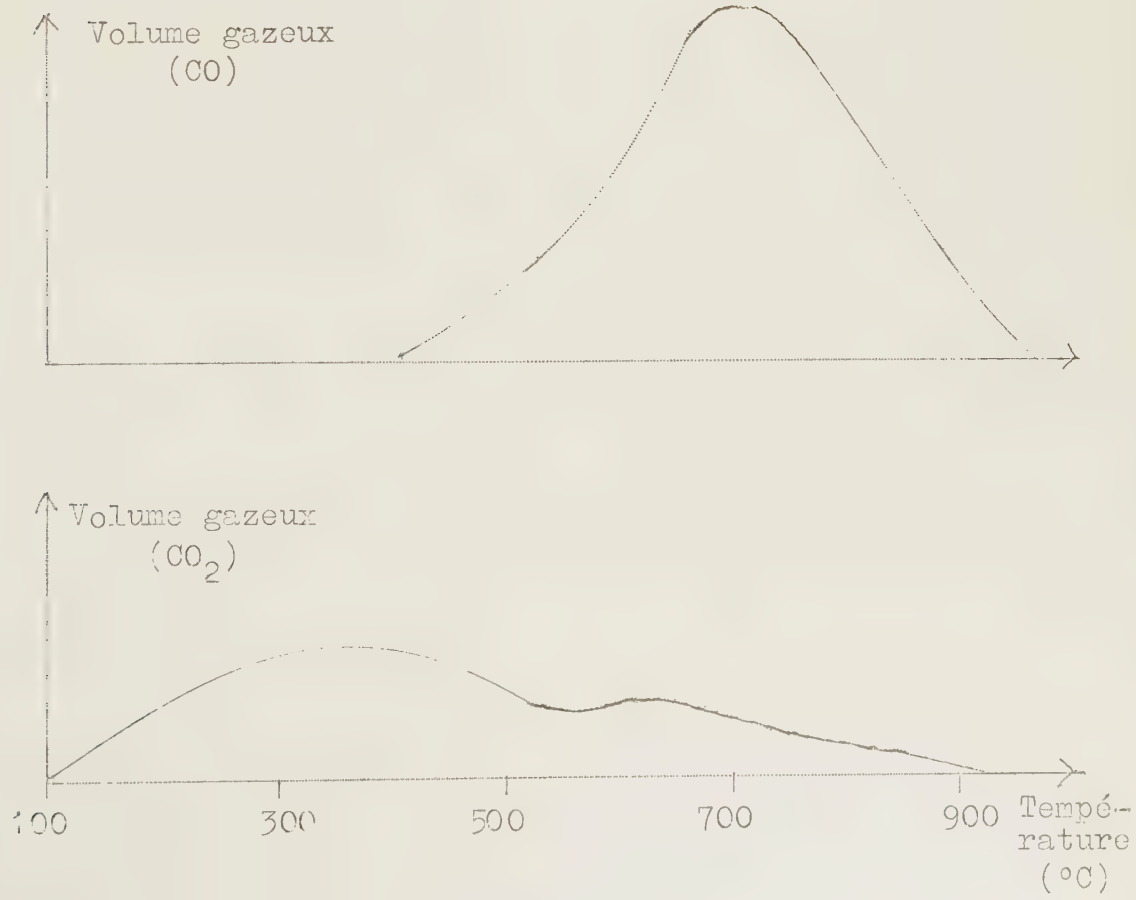
a) Exposition à l'air d'un carbone dégazé à 900° C

F.M. LANG et M. de NOBLET (101) ont étudié systématiquement l'influence de l'exposition à l'air d'un carbone dégazé sur l'état de surface de ce carbone. Ils ont remarqué

qu'un échantillon de "Sphéron 1800" oxydé ou non, soumis à un dégazage à 900° C à la pression de 10^{-5} torr ou à la pression ordinaire sous courant d'argon, refroidi sous armosphère d'argon puis exposé à l'air à température ambiante libère de nouveau du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone au cours d'un second dégazage.

La figure 10 représente la courbe obtenue dans le cas du "Sphéron 1800" oxydé par l'air humide à 620° C jusqu'à une perte en poids de 10 %, en portant respectivement les volumes de gaz carbonique et d'oxyde de carbone en fonction de la température de dégazage.

FIGURE 10



Il faut noter que la courbe correspondant au dégagement de gaz carbonique présente l'amorce d'un second maximum vers 650° C. D'ailleurs, lorsque l'échantillon ayant subi un premier dégazage est mis en présence d'air à une température supérieure à 500° C, le dégagement de gaz carbonique présente un maximum vers 650° C alors que le maximum situé vers 350° C a disparu (101). Lorsque le traitement par l'air a lieu à une température comprise entre 25° C et 500° C, la courbe correspondant au dégagement de gaz carbonique présente deux maximums, le premier vers 350° C et le second vers 650° C avec une zone intermédiaire dans laquelle le dégagement gazeux demeure important. Dans tous les cas, le maximum de désorption d'oxyde de carbone se situe au voisinage de 700° C.

Afin d'étudier la nature des fonctions chimiques apparues à la surface d'un carbone au cours de l'exposition à l'air qui a suivi le premier dégazage à 900° C, nous avons été amenés à déterminer l'éventuelle variation du taux de groupements carboxyliques.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par dégazage par F.M. LANG et M. de NOBLET. Le tableau 13 représente les résultats obtenus par la méthode "à l'ammoniaque" et par dégazage dans les cas du "Sphéron 1800" et de ce même carbone oxydé par l'air humide à 620° C jusqu'à une perte en poids de 10 %.

TABLEAU 13

			Méthode "à l'ammoniaque"		
			Teneur en groupements carboxyliques (é/g)	Volume de gaz carbonique calculé à partir de la teneur en groupements carboxyliques (μl/g)	Volume de gaz carbonique libéré au cours du dégazage
"Sphéron 1800"	Initial		$0,7.10^{-6}$	15	6
	Dégazé sous vide à 900°C puis exposé à l'air à température ambiante	Exposition à l'air 1 semaine	$1,3.10^{-6}$	29	3
		Exposition à l'air 7 semaines	$1,5.10^{-6}$	34	6
"Sphéron 1800" oxydé par l'air humide à 620°C jusqu'à une perte en poids de 10 %	Initial		$8,6.10^{-6}$	190	170
	Dégazé sous vide à 900°C puis exposé à l'air à température ambiante	Exposition à l'air 1 semaine	16.10^{-6}	360	125
		Exposition à l'air 7 semaines	26.10^{-6}	580	175

L'exposition à l'air à température ambiante d'un échantillon de "Sphéron 1800" initial ou oxydé par l'air humide à 620° C, dégazé à 900° C, a pour effet de former selon un processus lent des groupements chimiques à la surface du carbone. Au cours d'un dégazage exhaustif, ceux-ci libèrent notamment du gaz carbonique, dont la quantité augmente avec la durée d'exposition à l'air. Après un contact de 7 semaines, le volume de gaz carbonique recueilli est égal à celui obtenu à partir du carbone initial.

L'étude effectuée à l'aide de la méthode "à l'ammoniaque" montre que la teneur en fonctions carboxyliques du carbone augmente avec la durée d'exposition à l'air, et dépasse notablement celle mesurée sur le carbone avant le dégazage à 900° C.

Le volume de gaz carbonique recueilli au cours d'un second dégazage ne correspond pas à la quantité de groupements carboxyliques du "Sphéron 1800" initial ou oxydé par l'air humide à 620° C, dégazé à 900° C et exposé à l'air. Compte tenu des résultats donnés dans le paragraphe précédent, on est en droit de penser que les fonctions carboxyliques libèrent quantitativement du gaz carbonique au cours du dégazage et que, par conséquent, un phénomène supplémentaire intervient au cours des dosages.

A la suite des résultats obtenus par F.M. LANG et Y. LAFARGUE (102) pendant leurs études sur la réaction entre le graphite et la vapeur d'eau, nous nous sommes demandés si le phénomène observé pouvait être attribué à l'action de l'eau

sur les échantillons dégazés.

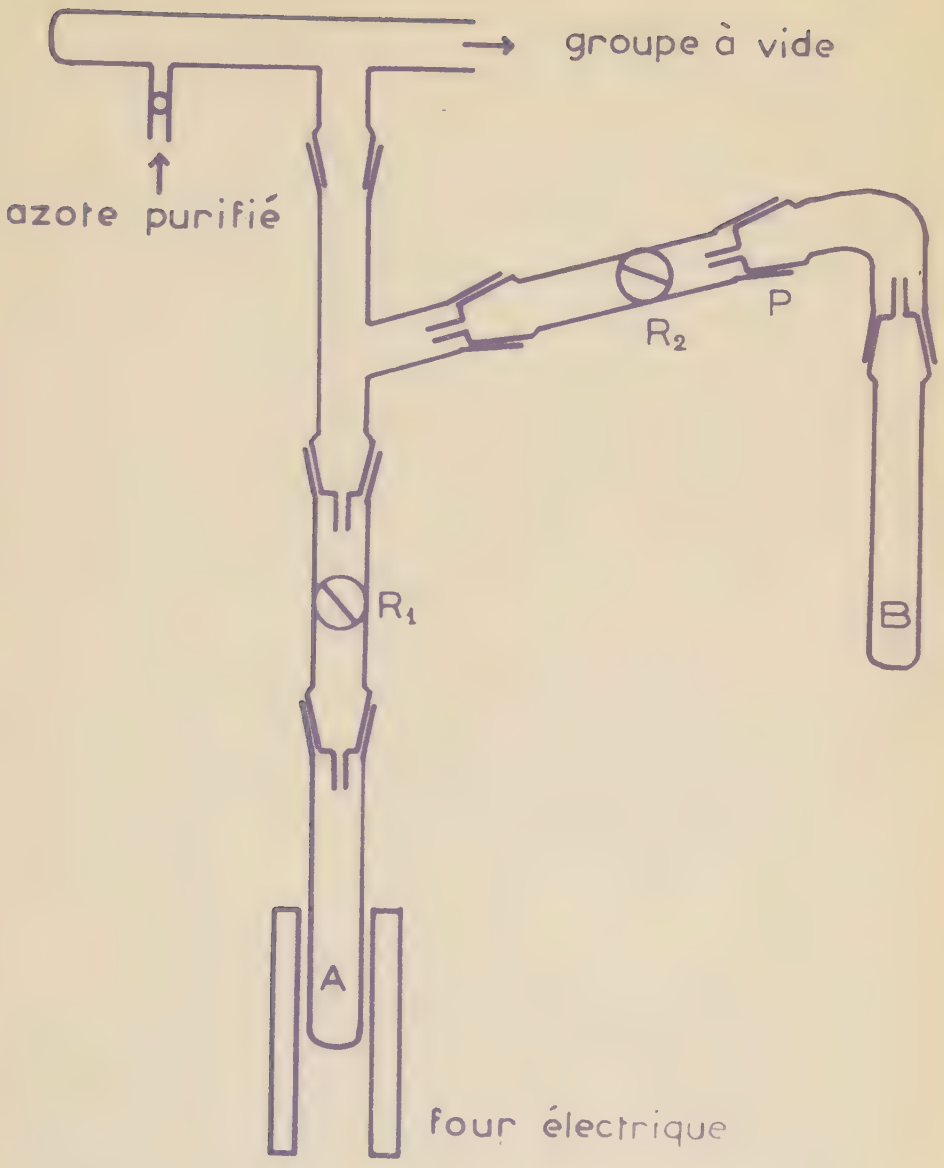
b) Rôle de l'eau

F.M. LANG et Y. LAFARGUE (102) ont en effet remarqué qu'un échantillon de graphite, dégazé puis mis en présence de vapeur d'eau à 25° C, libère dès la température ambiante des quantités importantes de gaz carbonique. Leurs résultats montrent que le gaz carbonique recueilli provient, non pas de la désorption de gaz carbonique adsorbé physiquement, mais de la décomposition d'une fonction chimique. DUBININ (103) a d'ailleurs admis la possibilité dans certains cas d'une chimisorption de l'eau à 25° C sur les carbones.

Afin de préciser le rôle éventuel de l'eau dans notre étude, nous avons fait réagir une solution aqueuse d'ammoniac, exempte d'air dissous, sur des échantillons de "Sphéron 1800" oxydés par l'air humide à 620° C, dégazés à 900° C sous une pression de 10^{-3} torr, et refroidis sous atmosphère d'azote purifié sans qu'ils soient mis en contact avec l'air.

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 11. Les robinets R_1 et R_2 sont des robinets "Torion". L'échantillon de "Sphéron 1800" oxydé est placé dans le tube en quartz A et la solution aqueuse d'ammoniac dans le tube B.

FIGURE 11



Dans un premier stade, la solution d'ammoniac est dégazée. Les robinets R_1 et R_2 étant fermés, la solution d'ammoniac est gelée en plongeant le tube B dans de l'azote liquide. On ouvre le robinet R_2 et la pression de 10^{-3} torr, obtenue à l'aide d'un groupe à vide, s'établit dans le tube B. Après avoir fermé R_2, on dégèle la solution d'ammoniac en plongeant B dans de l'eau bouillante. De l'air et de l'ammoniac gazeux se dégagent alors de la solution que l'on gèle à nouveau lorsque le dégagement gazeux est terminé. L'ammoniac est recondensée à la différence de l'air qui s'est dégagé de la solution. L'air est éliminé en ouvrant R_2. Après trois dégazages successifs, la solution d'ammoniac est exempte d'air. On la conserve à l'état solide pendant la suite de la manipulation en maintenant le tube B plongé dans l'azote liquide et le robinet R_2 fermé.

On ouvre ensuite le robinet R_1, et une pression de 10^{-3} torr s'établit dans le tube A dans lequel se trouve le noir de carbone. La température du four est élevée progressivement jusqu'à 900° C, cette température étant maintenue pendant 4 heures.

Lorsque le tube A repris la température ambiante, la pression atmosphérique est rétablie dans A et dans B à l'aide d'azote purifié. On dégèle la solution d'ammoniac que l'on introduit dans le tube A en faisant pivoter B autour du rodage conique P.

On fait alors réagir, sous agitation magnétique, la solution d'ammoniac exempte d'air avec le carbone dégazé à 900° C, et qui n'a pas été mise en contact avec l'air après le dégazage. La fin de la manipulation est réalisée conformément au mode opératoire de la méthode "à l'ammoniaque" décrit dans le chapitre II.

Le tableau 14 indique les résultats obtenus.

TABLEAU 14

		Teneur en groupements carboxyliques (é/g)	Volume de gaz carbonique calculé à partir de la teneur en groupements carboxyliques (μl/g)
"Sphéron 1800" oxydé par l'air humide à 620°C jusqu'à perte en poids de 10 %	noir non dégazé	$8,6.10^{-6}$	190
	noir dégazé à 900°C	15.10^{-6}	330

Bien que le carbone ait été décarboxylé au cours du dégazage sous vide à 900° C, et n'ait pas été mis en contact avec l'air, la teneur en groupements carboxyliques déterminée dans ces conditions n'est pas nulle, ce qui montre que les fonctions carboxyliques dosées ont été créées à la surface du carbone par l'eau de la solution d'ammoniac.

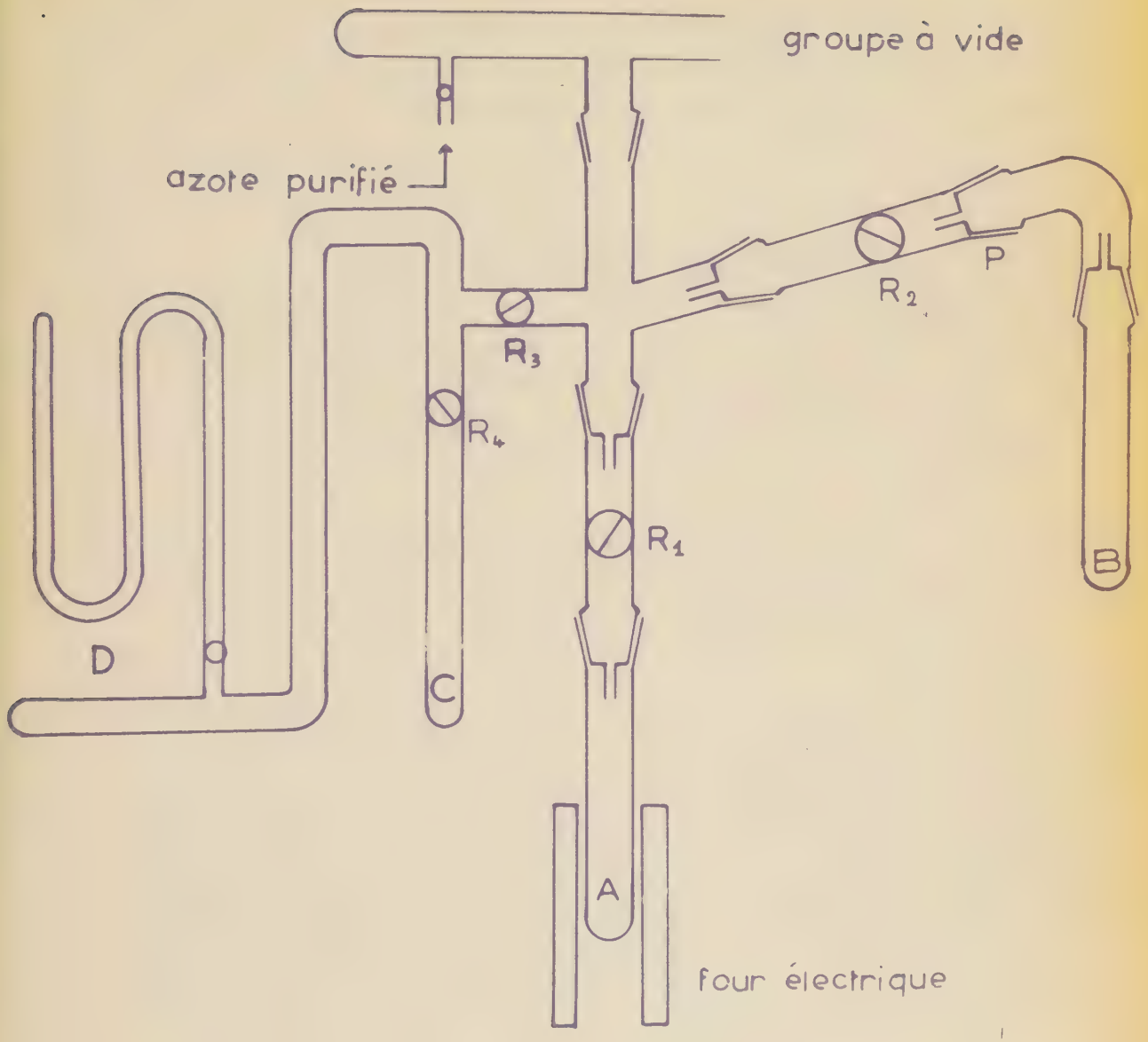
Nous remarquons en outre que la teneur en fonctions carboxyliques mesurée après dégazage est notablement supérieure à celle du carbone non dégazé. Il était intéressant d'étudier l'influence de la température de la réaction entre l'eau et le noir de carbone. Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus par LANG et LAFARGUE (102) au cours de leur étude de l'action de l'eau sur les graphites, nous avons utilisé leurs conditions opératoires, à savoir :

- traitement à des températures comprises entre 25° C et 620° C
- pression de vapeur d'eau fixée à 10 torr.

A cet effet, nous avons employé l'appareillage représenté sur la figure 12. Il se différencie de celui de la figure 11 par l'addition d'un tube C contenant de l'eau bidistillée et d'un manomètre à mercure D. L'eau contenue dans C a été dégazée par ébullition sous pression réduite, jusqu'à ce que son volume ait diminué de moitié.

La manipulation débute de façon identique à celle décrite précédemment. Les robinets R_3 et R_4 étant respectivement ouvert et fermé, la solution d'ammoniac contenue dans le tube B est dégazée puis le noir de carbone placé dans le tube A chauffé à 900° C sous une pression de 10^{-3} torr.

FIGURE 12


groupe à vide
azote purifié
P
R_2
R_3
R_4
R_1
B
D
C
A
four électrique

La température du four est alors amenée à une valeur 0 à laquelle, en ouvrant avec précautions le robinet R_4, on introduit de la vapeur d'eau dans le tube A jusqu'à obtention d'une pression de 10 torr. Pour chaque température, la durée de la réaction entre la vapeur d'eau et le carbone a été choisie de manière à ce que l'équilibre chimique soit atteint.

La pression atmosphérique est ensuite rétablie dans l'appareillage à l'aide d'azote purifié. La solution d'ammoniac est dégelée, puis introduite dans le tube A. La fin de la manipulation est effectuée conformément au mode opératoire de la méthode "à l'ammoniaque" décrit dans le chapitre II.

Les résultats obtenus dans le cas du "Sphéron 1800" oxydé par l'air humide à 620° C jusqu'à une perte en poids de 10 % figurent dans le tableau 15.

Les résultats obtenus par la méthode "à l'ammoniaque", et qui figurent dans le tableau 15, sont voisins et, malgré la valeur relativement élevée du résultat obtenu à 100°C, il apparaît que la quantité de groupements carboxyliques mesurée demeure sensiblement constante quelle que soit la température de réaction.

TABLEAU 15

Température de traitement par la vapeur d'eau sous une pression de 10 torr	Durée du traitement par la vapeur d'eau	Teneur en fonctions carboxyliques dosée (é/g)	Volume de gaz carbonique calculé à partir de la teneur en fonctions carboxyliques (μl/g)
25° C	24 h	13.10^{-6}	280
100° C	20 h	19.10^{-6}	420
300° C	10 h	16.10^{-6}	370
620° C	1 h	14.10^{-6}	300

Il est également important de remarquer que ces résultats sont sensiblement égaux à celui obtenu précédemment dans le tableau 14, et pour lequel le traitement par la vapeur d'eau n'a pas été effectué. Il est ainsi prouvé qu'un traitement par la vapeur d'eau, tel qu'il a été décrit, n'a pas pour effet de créer à la surface du carbone dégazé à 900° C davantage de fonctions carboxyliques, même à température élevée, qu'un traitement par l'eau liquide à 25° C.

CONCLUSION GENERALE

Les méthodes habituelles de dosage des fonctions carboxyliques ne permettent pas de mesurer des quantités de fonctions inférieures à dix microéquivalents par gramme de carbone. Nous avons mis au point une méthode sensible de dosage de ces fonctions qui permet d'étudier des noirs de carbone possédant en surface moins d'un microéquivalent acide par gramme.

A l'aide de cette méthode et avec la collaboration de la section de cinétique chimique appliquée du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, nous avons montré qie les groupements carboxyliques d'un noir de carbone, oxydé ou non par l'air, se décomposent au cours d'un dégazage exhaustif en formant quantitativement du gaz carbonique et que, réciproquement, le gaz carbonique libéré provient exclusivement de la décomposition des groupements carboxyliques.

Lorsqu'un carbone a été soumis à un premier dégazage à 900° C, sous pression réduite ou à pression ordinaire sous un courant de gaz inerte, une exposition à l'air à température ambiante a pour effet de former à sa surface des groupements chimiques qui libèrent, au cours d'un second dégazage, du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone.

Le premier dégazage a pour effet de créer à la surface du carbone des sites chimiques susceptibles de réagir avec l'eau dès la température ambiante pour former des fonctions carboxyliques en quantités supérieures aux quantités présentes avant dégazage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 - M.L. RILEY
Chem. and Ind., 58,391 (1939)

2 - J.B. DONNET, J.C. BOULAND et J. JAEGER
Compt. Rend., 256, 5340 (1963)

3 - H.P. BOEHM
Z. Anorg. Allg. Chemie, 297, 325 (1958)

4 - F.A. HECKMANN et D.F. HARLING
Rubber Chem. and Techn., 39, 1 (1966)

5 - J.B. DONNET, J. SCHULTZ et A. ECKHARDT
sera publiée dans la Revue Carbon.

6 - W.R. SMITH
Encyclopédia of Chemical Technology Vol. 3, p. 39-43
et 130-134 Interscience Publishers (1949)

7 - M.L. STUDEBAKER
Rubber Chem and Technol., vol. XXX, n° 5 (1957)

8 - J.B. DONNET
Les carbones, Chap. 22-23-24, Edit. Plasson (1965)

9 - S. PATAI et E. HOFFMANN
J. of Am. Chem. Soc., 72, 5098-5101 (1950)
J. Applied Chem., (London), 2, 8-11 (1952)

10 - J.B. DONNET et C. REITZER
Cahiers de Rhéologie, 5, 6 (1962)

11 - G.L. CABOT
Brevet américain 2.439.442 du 12 avril 1948

12 - W. STEGEMANN et R. MEYER
Brevet allemand 892.493 du 8 octobre 1953

13 - K. OHKITA et H. OHTANI
Nippon Gomu Kyokaishi, 30, 14 (1957)

14 - K. OHKITA, H. OHTANI et K. INONE
Nippon Gomu Kyokaishi, 30, 169 (1957)

15 - K. OHKITA et Y. SHIBATA
Brevet japonais 2.471 du 10 avril 1958

16 - Y. FUKUDA, K. KAWAZOE et A. OKADO
Brevet japonais 21.962 du 18 octobre 1963

17 - J.B. DONNET, F. HUEBER, C. REITZER, J. ODDOUX et G. RIESS
Bull. Soc. Chim. Fr., p. 1727 (1962)

18 - B. JUETTNER
J. Am. Soc., 59, 208 (1937)

19 - M.E. JORDAN et G.L. CABOT
Brevet canadien 537.787 du 5 mars 1957

20 - V.S. VESELOVSKII et G.L. ORLEABSKAYA
Doklady Akad. Nauk. SSR, 123, 1056-9 (1958)

21 - J.B. GAYLE et A.G. SMELLEY
U.S. Bur. Mines, Rept. Invest., 5654, 12pp (1960)

22 - A.V. KISELEV, N.V. KOVALEVA et Ya. KOROLEV
Koll. Zhur., 23, 485 (1961)

23 - J.B. DONNET et S.E.D.I.P.
Brevet français 1.116.786 du 16 janvier 1957 et
addition n° 72.775 du 7 janvier 1958
Brevet anglais 862.018 du 1er mars 1961
Brevet américain 3.023.118 du 27 février 1962

24 - J.B. DONNET, F. HUEBER, N. PEROL et J. JAEGER
J. Chim. Phys. 60, 426 (1963)

25 - J.B. DONNET et J. LAHAYE
Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 1282-85 (1966)

26 - J.B. DONNET, J. LAHAYE et J. SCHULTZ
Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 1769-70 (1966)

27 - S. TAKASHIMA et T. HAKUSHI
Himeji Kogyo Daigaku Hokoku (1958)

28 - L.J. SIMON
C.R., 176, 1409 (1923) ; C.R., 177,122 (1923)

29 - N. PLATZER
Ann. Chim. (Paris), 5, 805 (1960)

30 - J. RAPPENEAU, A. FILLATRE et Pl. Yvars
Rev. Gén. Caoutchouc, 41,32 (1964)

31 - M. OBERLIN et J. MERING
Charbon, 1, 471 (1964)

32 - J.B. DONNET et J. SCHULTZ
J. Chim. Phys., 63, n° 9, p. 1139-1142 (Septembre 1966)

33 - B.R. PURI, O.P. MAHAJAN et D.D. SINGH
J. Indian Chem. Soc., 38, 135 (1961)

34 - B.R. PURI
Proc. 5th. Conf. Carbon, (1961), vol. I p. 165
Pergamon Press Oxford, England 1962

35 - J.D. BLACKWOOD et F.K. Mac TAGGAST
Ausbr. J. Chem., 12, 114 (1959)

36 - WELKER YOUSEG
J. Am. Chem. Soc., 70, 4155 (1948)

37 - J.D. WATT et R.E. FRANKLIN
Nature, 180, 1190 (1957)

38 - T.D. SNEGINEVA
Trudy Vsesoyug. Nauch Issledovated, Inst. Prirod. Gazov., n° 6, 74 (1959)

39 - C.W. SNOW, D.R. WALLACE, L.L. LYON et G.R. CROCKER
Proc. 3th Carbon Conf., p. 279 (1959) Pergamon Press

40 - C.W. SNOW, D.R. WALLACE, L.L. LYON et G.R. CROCKER
Proc. 4th Carbon Conf., p. 79 (1960), Pergamon Press

41 - H. HONDA et T. YAMAKAWA
Kogyo Kagaku Zasshi, 61, 717 - (1958)

42 - C.W. SWEITZER et COLUMBIAN CARBON CO
Brevets allemands 956.338 du 17 janvier 1957 et
1.037.042 du 21 Août 1958

43 - M.M. POLYAKOVA
Trudy Vsesoyuz Nauch Issledovated, Inst. Prirod Gazov, 106 (1958)

44 - W.V. KOTLENSKY et P.L. WALKER
Proc. 4th Carbon Conf., p. 423 (1960)

45 - A.M. GESSLER
Rubber Age, 86, 1017 (1960) ; Rubber Age, 87,64 (1960)

46 - I. HIGUCHI et R. SUZUKI
Nippon Kagaku Zasshi, 81, 206 (1960)

47 - A.V. KISELEV
Koll. Zhur., 24, 195 (1962)

48 - A.S. FIALKOV, G.N. TOPOROV et V.D. CHEKANOVA
Zh. Fiz. Khim., 37, 566 (1963)

49 - J.B. DONNET et J.C. BOULAND
Rev. Gén. Caout., 41, 407 (1964)

50 - F.M. LANG et J.B. DONNET
Rev. Gén. Caout., 41, n° 3, 475 (1964)

51 - F.M. LA?G, M. de NOBLET, J.B. DONNET, J. LAHAYE et E. PAPIRER
Carbon, vol. 5, p. 47-56 (1967)

52 - DEGUSSA
Brevet belge 567.416 du 31 août 1958
Brevet anglais 895.990 du 9 mai 1962

53 - C.A. MURRAY et F.E. BARTELL
Paint Oil, 100, 76 (1938)

54 - M.R. CINES
Brevet canadien 531.567 du 9 octobre 1956

55 - COLUMBIAN CARBON CO
Brevet belge 637.552 du 16 janvier 1964
Brevet français 1.355.872 du 10 février 1964

56 - J.B. DONNET et E. PAPIRER
Bull. Soc. Chim. Fr., p. 1912 (1965)

57 - H. KLOEPFER
Brevet allemand 893.241 (1953)

58 - D. RIVIN
Rubber Chem. Technol., 36, 729 (1963)

59 - B.R. PURI et R.C. BANSAL
Carbon 1, p. 451-464 (1964)

60 - W.R. SMITH et W.D. SCHAEFFER
Proc. Second Rubber Technol. Conf. London, p. 403 (1948)

61 - J.B. DONNET et P. MARGUIER
C.R., 242, 771 (1956)

62 - M.L. STUDEBAKER
Rubber Age, 77-69 (1955)

M.L. STUDEBAKER, E.W.D. HUFFMANN, A.C. WOLFE et L.G. NABORS
Ind. Eng. Chem., 48, 162 (1956)

63 - V.A. GARTEN, D.E. WEISS et J.B. WILLIS
Austr. J. Chem. 10, 295 (1957)

64 - J.V. HALLUM et H.V. DRUSHEL
J. Phys. Chem., 62, 110 (1958)

65 - V.A. GARTEN et D.E. WEISS
Austr. J. Chem., 10, 309 (1957)

66 - V.A. GARTEN et K. EPPINGER
Austr. J. Chem., 12, 394 (1959)

67 - J.B. DONNET
Les Carbones par le GFEC, Tome II p. 742 (1965)

68 - W.J. de BRUIN et Th. Van der PLAS
Rev. Gén. Caoutchouc, 41 n° 3, 453 (1964)

69 - S. ZEISEL
Monatsch., 6, 989 (1885)

70 - S. ZEISEL
Monatsch., 7, 406 (1886)

71 - E. VIEBOECK et A. SCHWAPPACH
Ber., 63, 2818 (1930)

72 - F. VIEBOECK et C. BRECHER
Ber., 63, 3207 (1930)

73 - D.O. HOFFMAN et M.L. WOLFROM
Anal. Chem., 19, 225 (1947)

74 - L. HOUGH et R.S. THEOBALD
Methods in Carbonhydrate Chemistry, 2, 162, Acad. Press, New-York (1963)

75 - J.B. DONNET, J. LAHAYE, J. BERNARDIN et G. PISANI-BERNARDIN
Bull. Soc. Chim. Fr., n° 8, p. 3077 (1967)

76 - H.P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK et R. SAPPOCK
Angew. Chem., 76, 742 (1964)

77 - H.P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK et R. SAPPOCK
Rev. Gén. Caoutchouc., 41 461 (1964)

78 - H.P. BOEHM, E. DIEHL et W. HECK
Symposium on Carbon Tokyo, Preprints, VIII - 10 (1964)

79 - R.E. TEST et R.S. HANSEN
Iowa State University, Ames Iowa, M.S. thesis (1961), (I.S., 341, report)

80 - F.M. LANG et P. MAGNIER
Chemistry and Physics of Carbon, edited by P.L. WALKER Vol. 3, (1968)

81 - E. PAPIRER et J.B. DONNET
Bull. Soc. Chim. Fr., n° 6, p. 2033 (1966)

82 - F. KALBERER et J. RUTSCHMANN
Helv. Chim. Acta, 44, 1956-66 (1961)

83 - I.E. MUSKAT
J. Am. Chem. Soc., 56, 693 (1934)

84 - I.E. MUSKAT
J. Am. Chem. Soc., 56, 2449 (1934)

85 - W.C. JOHNSON et W.C. FERNELIUS
J. Chem., Ed. 6, 441 (1929)

86 - G.F. DAVIDSON et T.P. NEVELL
J. Text. Inst., 39, T 59 à T 130 (1948)

87 - A. PARISOT et J. CYROT
Ann. Sc. Text. Belges n° 4, 184-205 (1955)

88 - P.F. BENTE et J.H. WALTON
J. Phys. Chem., 47, 329 (1943)

89 - P.H. EMMET
Chem. Rev., 43, 69 (1948)

90 - U. HOFMANN et G. OHLERICH
Angew. Chem., 62, 16 (1950)

91 - H.P. BOEHM
Proc. third Carbon Conf. (1957), Buffalo University, Pergamon Press, 1, 241 (1958)

92 - M.L. STEDEBAKER
Rubber Age, 80, n° 4, 661 (1957)

93 - B.R. PURI et O.P. MAHAJAN
J. Indian Chem. Soc., Vol. 41, n° 8, 586-590 (1964)

94 - J.P. RILEY
Anal. Chim. Acta, 9, 575 (1953)

95 - W.T. BOLLETER, C.J. BUSHMAN et P.W. TIDWELL
Anal. Chem., 33, 592 (1961)

96 - E. PAPIRER
Thèse présentée le 29 octobre 1962 à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

97 - V.A. GARTEN et D.E. WEISS
Austral. J. of Chem. 8, 68 (1955)

98 - A. MARCHAND
Annales de Chimie 2, 469 (1957)

99 - BRUNAUER, EMMET et TELLER
J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)

100 - J. LAHAYE
Thèse présentée le 28 avril 1964 à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

101 - F.M. LANG et M. de NOBLET
sera publiée dans la revue "Carbon"

102 - Y. LAFARGUE
Thèse de Docteur-Ingénieur en rédaction

103 - M.M. DUBININ
Chemistry and Physics of Carbon, vol. 2, p. 117 (1966)

TABLE DES MATIERES

pages

INTRODUCTION 1

AVANT-PROPOS 16

PREMIERE PARTIE

Mise au point d'une nouvelle méthode sensible de dosage des fonctions carboxyliques 19

Chapitre I

Essai d'amélioration de la sensibilité des méthodes classiques de dosage des fonctions carboxyliques 21

A) Méthodes faisant appel à des réactions de méthylation 21

B) Méthode dite "au bicarbonate" 28

C) Méthode dite "à l'acétate de calcium" 34

Chapitre II

Mise au point d'une méthode originale dite "à l'ammoniaque" 40

A) Etude bibliographique de l'action de l'ammoniac sue les carbones 40

B) Mode opératoire de la méthode "à l'ammoniaque" 42

C) Justification du mode opératoire adopté 45

D) Application à des carbones très pauvres en fonctions chimiques 53

pages

SECONDE PARTIE

Utilisation de la méthode "à l'ammoniaque" pour l'étude de certains problèmes 56

Chapitre III

Relation entre le taux de groupements carboxyliques, la surface B.E.T. et la perte en poids d'un carbone due à l'oxydation 57

Chapitre IV

Comparaison entre la teneur en fonctions carboxyliques d'un carbone et le volume de gaz carbonique recueilli au cours de son dégazage exhaustif 61

A) Noirs de carbone initiaux et oxydés 61

B) Noirs de carbone ayant subi un premier dégazage 67

CONCLUSION GENERALE 80

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 82

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement seconde Thèse :

Cristallochimie de l'Anhydride borique et des borates anhydres.

Strasbourg, le 27 novembre 1968
Le Président de Thèse,

J.B. DONNET

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 28 novembre 1968
P. le Doyen,

l'Assesseur,

J. FRENKEL